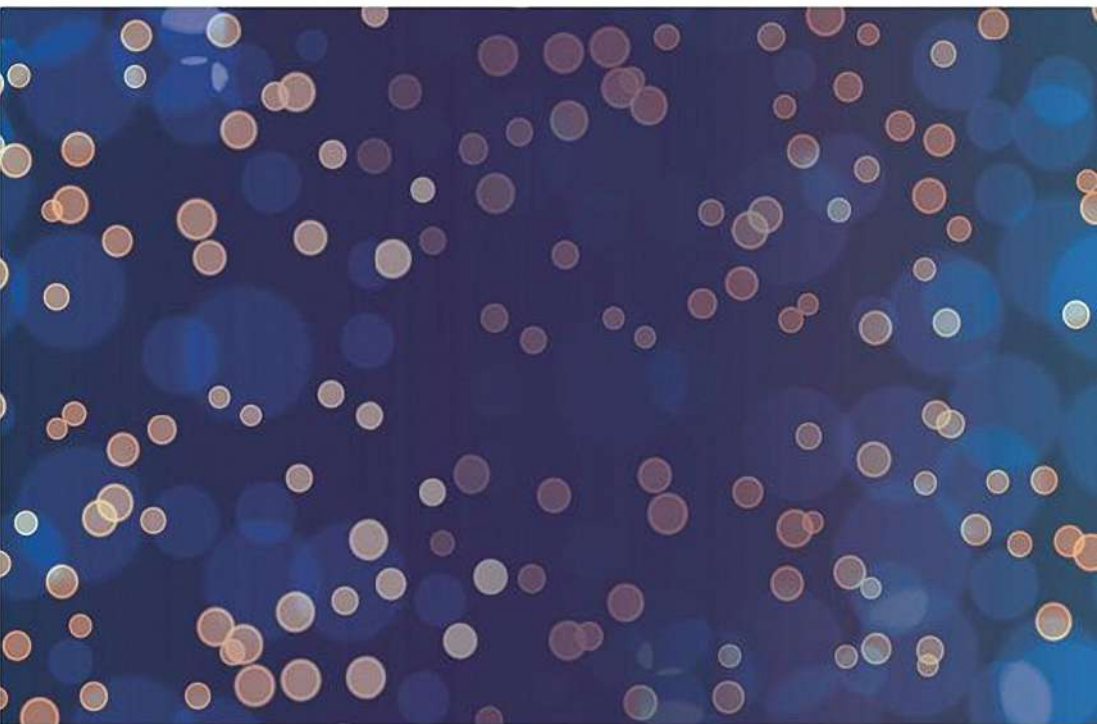


УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
МГТУ им. Н.Э. БАУМАНА

Ю.В. Никифоров, А.А. Казакова, М.Б. Алехина

ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И АДсорбЦИИ В ИНЖЕНЕРНЫХ ЗАДАЧАХ

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА



Ю.В. Никифоров, А.А. Казакова, М.Б. Алехина

Процессы диффузии и адсорбции в инженерных задачах

Примеры расчета

Учебное пособие

2-е издание, исправленное



Москва
ИЗДАТЕЛЬСТВО
МГТУ им. Н.Э. Баумана

2 0 1 9

УДК 541.183
ББК 24.5я73
Н62

Издание доступно в электронном виде на портале *ebooks.bmstu.ru*
по адресу: *ebooks.bmstu.press/catalog/57/book2010.html*

Факультет «Энергомашиностроение»
Кафедра «Холодильная и криогенная техника,
системы кондиционирования и жизнеобеспечения»

Рекомендовано
Научно-методическим советом МГТУ им. Н.Э. Баумана
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук *А.А. Фомкин*; канд. техн. наук, доцент *С.Д. Глухов*

Никифоров, Ю. В.

Н62 Процессы диффузии и адсорбции в инженерных задачах. Примеры расчета : учебное пособие / Ю. В. Никифоров, А. А. Казакова, М. Б. Алехина. — 2-е изд., испр. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. — 106, [4] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-5205-7

Предназначено для приобретения студентами навыков расчета мембранных и адсорбционных процессов и аппаратов разделения и очистки газовых смесей. Пособие включает краткое изложение теоретических основ мембранных и адсорбционных технологий и примеры расчета соответствующих процессов и аппаратов.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 16.03.03, 16.04.03 «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения», 18.04.01 «Химическая технология» и специальности 16.05.01 «Специальные системы жизнеобеспечения».

УДК 541.183
ББК 24.5я73

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019,
с изменениями
© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019

ISBN 978-5-7038-5205-7

Предисловие

Учебное пособие посвящено одному из важных прикладных разделов общей теории массопередачи — расчету процессов и аппаратов для очистки и разделения газовых смесей. Процессы разделения и очистки газовых смесей являются основополагающими при проектировании систем криогенной техники и систем жизнеобеспечения (СЖО). Если для решения основных задач криогенной техники наиболее широко используются процессы ректификации, сорбции, дистилляции, сублимации и диффузии, то в системах СЖО для нормального функционирования блоков обеспечения газового состава чаще применяются процессы адсорбции, диффузии и электролиза.

При реализации крупнотоннажных процессов разделения и очистки газовых смесей, особенно низкокипящих газов, следует отдать предпочтение процессам, использующим газожидкостные фазы — ректификации, дистилляции и абсорбции в первую очередь из-за масштабного фактора аппаратов. При снижении производительности газоразделительных установок конкурентоспособными становятся адсорбционные процессы, с помощью которых процессы разделения и очистки в ряде случаев успешно решаются даже при температуре окружающей среды. Кроме того, для адсорбционных процессов характерна меньшая инерционность по сравнению с тепловыми процессами. Важным преимуществом применения адсорбционных процессов по сравнению с ректификационными является также более высокая степень пожаровзрывобезопасности, особенно в воздухоразделительных установках (ВРУ).

Вопросы ректификации достаточно хорошо отражены как в учебной литературе, так и в монографиях [1, 3, 24 и др.]. Кроме того, в 1976 г. было издано учебное пособие «Примеры расчетов процессов и аппаратов и установок глубокого охлаждения», которое не потеряло своего значения для учебного процесса и в

настоящее время [11]. Теоретические основы адсорбционных процессов для инженеров и технологов газоразделительных систем и установок представлены в учебной литературе, ставшей в последнее время малодоступной [2, 18, 28, 35], а литература по инженерным методам расчета адсорбционных процессов очистки и разделения газовых смесей практически отсутствует, кроме изданной в 1969–1983 гг. [11, 18, 34, 36].

Настоящее учебное пособие предназначено для самостоятельной подготовки к семинарским занятиям и для выполнения домашних заданий по модулям дисциплины «Криогенные сорбционные установки». Рассмотренные в пособии примеры используются при изучении дисциплин «Установки ожижения и разделения газовых смесей», «Основы теории специальных систем жизнеобеспечения» и могут быть полезны при изучении дисциплин «Тепломассообменные устройства», «Приборы и техника эксперимента» и др.

Учебное пособие разработано кафедрой Э4 «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана совместно с кафедрой «Технология неорганических веществ» РХТУ им. Д.И. Менделеева в соответствии с Самостоятельно устанавливаемым образовательным стандартом (СУОС), основной профессиональной образовательной программой по направлениям подготовки:

16.03.03, 16.04.03 — «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения»;

16.05.01 — «Специальные системы жизнеобеспечения»;

18.04.01 — «Химическая технология».

Пособие предназначено для приобретения навыков инженерных методов расчета адсорбционных и диффузионных процессов и аппаратов. Методическая новизна заключается в совместном теоретическом и практическом обучении студентов-магистрантов как непосредственно в МГТУ им. Н.Э. Баумана и РХТУ им. Д.И. Менделеева, так и на различных производственных предприятиях, научно-исследовательских центрах и совместных предприятиях, специализирующихся в области газоразделения. Учебное пособие включает два раздела с кратким изложением теоретических основ мембранных и адсорбционных технологий и примеры расчета соответствующих процессов и аппаратов.

При составлении примеров авторы прежде всего стремились добиться предельной ясности физической картины процесса и принимаемых допущений при составлении уравнений, аппроксимирующих процесс. В список рекомендованной литературы кроме учебной литературы включены фундаментальные справочники и монографии по рассмотренным вопросам, что позволит получить наиболее полную информацию, необходимую для выполнения расчетов процессов и аппаратов разделения и очистки газовых смесей.

В пособии использованы внесистемные единицы физических величин, которые и в настоящее время достаточно широко употребляются, так как они наглядны и просты для понимания. Для приведения таких единиц к системе СИ в приложении даны соотношения между единицами величин, использованных в пособии, и единицами СИ.

1. РАСЧЕТ ДИФФУЗИОННЫХ И МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

1.1. Общие положения диффузионного разделения газовых смесей

Диффузия — это процесс переноса молекул вещества из одной области в другую в пределах одной фазы при отсутствии перемешивания компонентов смеси механическим способом или конвекцией.

Процесс диффузии происходит при наличии градиента концентрации компонента (или парциального давления), температуры или полей внешних сил.

Диффузионный поток компонента a (j_a , кг/с) в случае одномерной задачи при изотермических условиях и отсутствии конвективного движения определяется *законом Фика*:

$$j_a = -D_{a,m} S \frac{d}{dx}(c_a), \quad (1)$$

где $D_{a,m}$ — коэффициент молекулярной диффузии, м²/(м·с); S — площадь нормальной поверхности диффузионному потоку, м²; x — координата в направлении диффузионного потока, м; c_a — концентрация компонента a , кг/м³.

Коэффициент диффузии является функцией свойств компонентов среды, температуры и давления среды. Диффузия в газовой смеси — процесс взаимный; для бинарной смеси идеальных газов $j_a \equiv j_b$, в этом случае $D_{a,b} = D_{b,a}$, т. е. коэффициент взаимной диффузии не зависит от концентрации компонентов в рассматриваемой смеси.

При вычислении коэффициента молекулярной взаимной диффузии в области невысоких давлений достаточно хорошим

приближением является соотношение Фуллера — Шлеттера — Гиддингса [47]:

$$D_{1,2} = \frac{10^{-7} T^{1,75} [(\mu_1 + \mu_2) / \mu_1 \mu_2]^{0,5}}{p \left[(\sum v_i)_1^{1/3} (\sum v_i)_2^{1/3} \right]^2}, \quad (2)$$

где T — температура, К; μ_1, μ_2 — молярные массы компонентов смеси, кг/кмоль; p — давление, ата; $(\sum v_i)_1, (\sum v_i)_2$ — диффузионные объемы молекул компонентов 1 и 2.

Для многокомпонентной смеси коэффициент диффузии $D_{i,(m=3)}$ удовлетворительно описывается соотношением Бланка:

$$D_{i,m} = (1 - x_i) \frac{1}{\sum_{j,j \neq i} \frac{x_j}{D_{i,j}}}. \quad (3)$$

Более подробно данный вопрос рассмотрен в [5].

Скорость достижения равновесного распределения компонентов в диффузионном потоке определяется уравнением нестационарной диффузии (одномерная задача):

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (4)$$

где τ — время, с.

Как правило, задачи нестационарной диффузии решают численными методами.

Пористые мембраны

Наиболее широко пористые полимерные мембраны применяют для разделения жидких растворов (до 80 % от общего производства). В газовых смесях пористые мембраны используют для разделения воздуха. Для получения воздуха, обогащенного кислородом (до 40 %) применяют мембраны из полидиметилсилоксана, полисульфона, ацетата целлюлозы и др. При обогащении воздуха кислородом (до 70...90 %) используют мембраны с

эмульгированными поверхностно-активными веществами. Для получения азота применяют полиамидные полые волокна.

При расчете мембранных аппаратов разделения газовых смесей с пористыми мембранами применение диффузионной модели по уравнению (1), в ряде случаев, может привести к ошибкам. Это связано, в первую очередь, со значительной скоростью движения газовой фазы в напорном и дренажном каналах (см. рис. 5). Диффузионный поток j_a можно представить так:

$$j_a = \mu_a \left(N_a - y_a \sum_{i=1}^n y_i w_i / \sum_{i=1}^n y_i \right), \quad (5)$$

где $N_a = y_a w_a$; $y_a \equiv \left(\frac{22,4}{\mu_a} \right) c_a$; $y_i \equiv \left(\frac{22,4}{\mu_i} \right) c_i$; w_a , w_i — молярные скорости компонента a в системе координат, связанной с неподвижной мембраной, кмоль/с; y_a , y_i — молярные доли компонентов.

Как следует из формулы (5), при измерении концентрации диффундирующего через мембрану компонента газовой смеси определяют величину N_a , а не диффузионный поток j_a . При диффузии чистого газа (компонента a) через мембрану, последняя будет действовать как второй компонент (м) [3]. В этом случае несложно получить соотношения между потоками j_a и N_a , используя выражения (1), (5) и учитывая, что $w_m \equiv 0$:

$$\left(\frac{1}{\mu_a} \right) j_a = -D_a \left(\frac{1}{\mu_a} \right) \frac{d}{dx} (c_a) = N_a \left(1 - \frac{y_a}{y_a + y_m} \right). \quad (6)$$

В инженерных расчетах используют среднюю интегральную характеристику процесса «проникания» газа через пористую мембрану — коэффициент проницаемости Λ :

$$\Lambda \approx q \frac{\delta_m}{\Delta p} \frac{1}{S}, \quad (7)$$

где q — массовый (объемный) расход разделяемой смеси; δ_m — толщина мембраны; Δp — перепад парциальных давлений компонента над мембраной; S — площадь поверхности мембраны.

Для оценочного расчета простейших одноступенчатых аппаратов с пористыми мембранами используют систему алгебраических уравнений материального баланса. Например, для разделения бинарной смеси газов на полимерной мембране эта система (см. рис. 4 на с. 22) имеет вид

$$\begin{aligned}Vy_V &= \Lambda_1 S(p_n \bar{x} - p_{др} y_V); \\ V(1 - y_V) &= \Lambda_2 S[p_n(1 - \bar{x}) - p_{др}(1 - y_V)]; \\ (V/F) &= \theta = \text{const},\end{aligned}\tag{8}$$

где Λ_1 и Λ_2 — коэффициенты проницаемости компонентов (см. уравнение (7)); V — объем смеси газов; y_V — молярная доля компонента; \bar{x} — средняя концентрация компонента в напорном канале; $p_n, p_{др}$ — давление газовой смеси в напорном и дренажном канале соответственно; S — площадь поверхности мембраны; θ — степень извлечения пермеата.

Для решения системы (8) относительно y_V необходимо задать значение величины θ и распределение объемной доли более проникающего компонента (БПК) по длине мембраны в напорном и дренажном каналах, которое, в свою очередь, зависит от скорости потоков в напорном и дренажном каналах.

Ориентировочные значения коэффициентов проницаемости H_2 , O_2 , N_2 и CO_2 в пористой мембране Nuclepore представлены в [21, табл. 2.3]; SO_2 в полимерных пористых мембранах — в [21, табл. 3.1]; CO_2 , CH_4 и C_3H_8 в полимерных пористых мембранах — в [21, табл. 3.3].

Для получения чистого целевого компонента (пермеата или ретанта) используют многоступенчатые установки, состоящие из последовательно расположенных аппаратов. Для повышения эффективности многоступенчатых установок применяют циркуляцию потоков между аппаратами установки. Схемы таких установок и методы расчета приведены в [1, 5, 21].

Непористые материалы (кварц и металлические пленки)

Проницаемость газов в кварце и стекле. Известно, что через стенки сосудов из стекла и кварца проникают He, H_2 и некоторые другие газы. Заметная проницаемость этих газов наблю-

дается лишь при значительных температурах. Механизм проникновения газов через кварц и стекло по Р. Бэрреру [14] может быть объяснен присутствием в кварцевом стекле двух типов активированной диффузии:

- чувствительная к структуре диффузия вдоль дефектов и трещин молекулярных размеров;
- нечувствительная к структуре диффузия сквозь анионную решетку самого стекла, соответствующая процессу растворения; характерна для гелия, водорода и неона.

Следует отметить интересный факт, что проницаемость Не через кварц превышает проницаемость других газов на 2–3 порядка и более. Перспективно использование кварцевых мембран для решения инженерных задач выделения Не из газовых смесей. Расход газов через кварцевые мембраны (проницаемость) может быть аппроксимирован уравнением

$$q \approx \Lambda \frac{S \Delta p}{\delta_m}, \quad (9)$$

$$\Lambda \approx \Lambda_0 \exp[-E / (RT)], \quad (10)$$

где E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

Значения коэффициента проницаемости Не в кварце в зависимости от температуры $\Lambda(T)$ представлены в [22, с. 434].

Коэффициент проницаемости можно определять по соотношению

$$\lg \Lambda \approx A - \frac{B}{T}, \quad (11)$$

где A , B — константы, значения которых для определения коэффициентов проницаемости He, Ne и N₂ в кварце приведены в [22, с. 436].

Уравнение (9) справедливо также для диффузии газов через кремний, алюмосиликаты и другие материалы.

Проницаемость газов в металлах. Диффузия газов в металле происходит в виде движения атомов (или протонов) по междоузлиям решетки. При диффузии газов через металлическую мем-

брану используют термин «проницаемость», а не «поток газа». Измерение количества вещества часто выполняют в единицах, используемых в вакуумной технике: мм рт. ст. · дм³ или атм · см³ при температуре $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При оценке проницаемости газов, особенно двухатомных (H_2 , O_2 , N_2 , CO и др.), через металлические пленки хорошее приближение дает следующее уравнение:

$$q \approx \Lambda \frac{S}{\delta_m} (\sqrt{p_H} - \sqrt{p_{\text{др}}}), \quad (12)$$

где Λ — коэффициент проницаемости для рассматриваемой системы «газ — металл», $\frac{\text{нсм}^3 \cdot \text{мм}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot (\text{атм})^{1/2}}$; S — площадь поверхности мембраны, см²; p_H , $p_{\text{др}}$ — давление в напорных и дренажных каналах соответственно, атм; δ_m — толщина мембраны, мм.

Графики зависимости коэффициентов проницаемости H_2 , N_2 и O_2 в различных металлах от температуры представлены в [19, фиг. 3.21].

При рассмотрении процесса диффузии газов через плоские металлические пленки, принимая $\sqrt{p_{\text{др}}} \approx 0$, имеем

$$q \approx \Lambda \frac{S}{\delta} \sqrt{p_H}.$$

Зависимость проницаемости от температуры отражена в *уравнении Ричардсона* [22]:

$$q \approx q_0 \sqrt{T} \exp[E_0 / (RT)], \quad (13)$$

где q_0 — постоянная величина для рассматриваемой системы «газ — металл»; E_0 — теплота диффузии, кал/моль.

Хорошее приближение и удобное для практических расчетов проницаемости газов в металле дает *уравнение Смителла*:

$$\bar{q}_{\text{уд}} \approx k_0 \frac{1}{\delta_m} \sqrt{p_n} \exp[-E_0 / (RT)], \quad (14)$$

где $q_{\text{уд}}$ — удельная проницаемость металлической пленки (мембраны) при температуре $t = 0^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм (760 мм рт. ст.),

(мторр · дм³ · мм) / (см² · мин); k_0 — константа, $k_0 = D \left[\frac{(V_g)_0}{\sqrt{p_n}} \right]_{x=0}$

(D — коэффициент диффузии газа в металле, нсм³ / (см · мин); $(V_g)_0$ — объем газа в единице объема металла у поверхностей, граничащих с газом, при высоком давлении, (нсм³)_г / (см³)_{мет}).

Экспериментальные значения констант E_0 и k_0 для ряда систем «газ — металл» приведены в монографии [22]. Например, для системы «H₂ — Pd»

$$E_0 \approx 9,148H, \quad (15)$$

где H — константа, $H \approx 2318$.

В [22] даны значения $q_{\text{уд}}$ в интервале 0,1...100 (мторр · дм³ · мм) / (см² · мин) при температуре $t = 0^\circ\text{C}$, по которым несложно определить константу k_0 .

Уравнения (12), (14) справедливы при сравнительно высоких значениях давления. При давлении ниже атмосферного скорость диффузии падает. Это происходит вследствие предшествующей адсорбции проникающего компонента на поверхности металлической пленки (мембраны). Для введения поправки, учитывающей долю поверхности, покрытую адсорбированным газом, удобно использовать уравнение Ленгмюра:

$$\theta_s = \frac{a}{a_m} = \frac{c(T)p_n}{1 + c(T)p_n}, \quad (16)$$

где a — адсорбция компонента при заданных значениях температуры и давления, моль/г; a_m — предельная адсорбция компонента при образовании монослоя на поверхности мембраны при заданной выше температуре, моль/г; $c(T)$ — константа.

Константа $c(T)$ может быть аппроксимирована уравнением

$$c(T) \approx c_0(T_0) \exp \left[- \left(E_{0\text{адс}} / (RT) \right) \right],$$

где $E_{0\text{адс}}$ — теплота адсорбции, кал/моль.

Тогда уравнение (14) принимает вид

$$\bar{q}_{\text{уд}} \approx \theta_s k_0 \frac{1}{8} \sqrt{p_n} \exp[-E_0 / (RT)]. \quad (17)$$

Свойство значительно более высокой проницаемости водорода через палладий по сравнению с другими газами используется как для введения чистого водорода в вакуумные системы, так и для очистки газовых смесей от водорода.

Посторонние атомы, присутствующие в металле, в виде загрязнений или составных частей сплава оказывают влияние на проницаемость атомов газа через решетку. На практике для изготовления мембран для аппаратов удаления водорода из газовых смесей используют сплавы на основе палладия, например, сплав В1 с добавками Ag (~15,0 %), Au (~2,0 %), Pt (~0,75 %), Ru (~0,70 %) и Al (~0,20 %), механические свойства некоторых палладиевых сплавов представлены в монографии [21, табл. 3.12]; допустимые значения рабочих температур сплавов — в [33].

Для расчета проточной части аппарата при известной проницаемости водорода через мембрану необходимо определить коэффициент внешней массоотдачи водорода β_g от ядра потока к поверхностному слою мембраны. Коэффициент β_g определяют по критериальному уравнению:

при ламинарном режиме

$$\text{Nu}_d \approx 0,33 \text{Re}^{0,5} \text{Pr}_d^{0,33}; \quad (18)$$

при турбулентном режиме

$$\text{Nu}_d \approx 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}_d^{0,33}, \quad (19)$$

где Nu_d — диффузионный критерий Нуссельта, $\text{Nu}_d = (\beta_e d_s / D_{\text{H}_2-m})$ (d_s — эквивалентный размер; D_{H_2-m} — коэффи-

циент взаимной молекулярной диффузии); Re — число Рейнольдса; Pr_d — диффузионный критерий Прандтля, $Pr_d = \nu / D_{H_2-m}$ (ν — коэффициент кинематической вязкости).

Значение коэффициента β_g при этом должно быть достаточным для обновления диффундирующего водорода на поверхности мембраны:

$$q_0 \leq \beta_g (x_a - x_s) S, \quad (20)$$

где x_a, x_s — концентрация водорода в ядре потока и на поверхности мембраны соответственно.

Твердоэлектролитные мембраны

В последние годы в технологии разделения газовых смесей и системах газового анализа используют твердоэлектролитные мембраны — материалы, обладающие кислород-ионной проводимостью. В этих материалах массоперенос (передвижение ионов кислорода) через кристаллическую мембрану обеспечивает совокупность собственных и примесных дефектов в кристаллах. Переход кислорода в ионную форму осуществляется с помощью нагрева мембраны твердоэлектролитной ячейки (ТЭЯ) до температуры 650...750 °С. Основы теории массопереноса через твердоэлектролитные мембраны изложены в [1, 18], характеристика материалов, используемых для изготовления твердоэлектролитных мембран, — в [15].

При изготовлении ячеек ТЭЯ на поверхность твердоэлектролитных мембран напыляют металлические электроды. В качестве материала для электродов, как правило, используют платину. Указанный факт ограничивает область применения ТЭЯ по экономическим соображениям.

Твердоэлектролитные ячейки могут быть использованы как дозаторы кислорода, при этом происходит самопроизвольный перенос кислорода из зоны с более высоким парциальным давлением кислорода в зону с более низким давлением, а также для переноса кислорода из зоны с низким парциальным давлением кислорода в зону с более высоким давлением — в этом случае

необходимо поменять полярность на электродах мембраны (подаваемое электрическое напряжение должно обеспечивать заданный ток ионов кислорода через мембрану).

Количество кислорода m , прошедшего через мембрану ТЭЯ, определяется законами Фарадея:

$$m = Kr = K \int_0^{\tau} Idt, \quad (21)$$

$$K = \frac{1}{F_{\Phi}} \left(\frac{A}{z} \right), \quad (22)$$

где K — электрохимический эквивалент; r — заряд ионов кислорода, прошедших через мембрану; I — сила тока, протекающего через мембрану; τ — время; F_{Φ} — число Фарадея; A — атомная масса; z — валентность вещества (кислорода).

Решающим фактором при выборе материала мембраны ТЭЯ служит значение ее кислород-ионной проводимости при максимально допустимых рабочих температурах.

Для инженерных расчетов аппаратов с ТЭЯ удобно использовать выражения

$$g = \frac{1}{F_{\Phi}} \left(\frac{A}{z} \right) I; \quad (23)$$

$$E = \frac{1}{4F_{\Phi}} RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (24)$$

где g — молярный расход кислорода, переносимого через мембрану, моль/с; p_1, p_2 — парциальное давление кислорода перед мембраной и после мембраны соответственно; E — напряжение на электродах мембраны, возникающее за счет разности парциальных давлений кислорода, В; I — сила тока, А; $F_{\Phi} = 96\,500$ Кл/моль.

Минимально необходимая работа для переноса 1 моля кислорода:

$$l_{\text{уд}} = \frac{I \Delta U}{g}. \quad (25)$$

Минимально необходимая площадь удельной поверхности электродов $S_{\text{уд}}$, $\text{см}^2/\text{моль}$, отнесенная к единице диффундирующего кислорода через твердоэлектrolитную мембрану:

$$S_{\text{уд}} \approx 2F_{\Phi}[\rho_{\text{уд}}(T)\delta_{\text{м}}]\frac{I}{\Delta U(A/z)}, \quad (26)$$

где $\rho_{\text{уд}}(T)$ — удельная электрическая проводимость (кислород-ионная проводимость) материала мембраны, $\text{Ом} \cdot \text{мм} / \text{см}^2$.

1.2. Примеры расчета диффузионных и мембранных аппаратов

Задача 1. Рассчитать газодинамический затвор для предотвращения попадания кислорода из атмосферного воздуха в зону реактора (рис. 1).

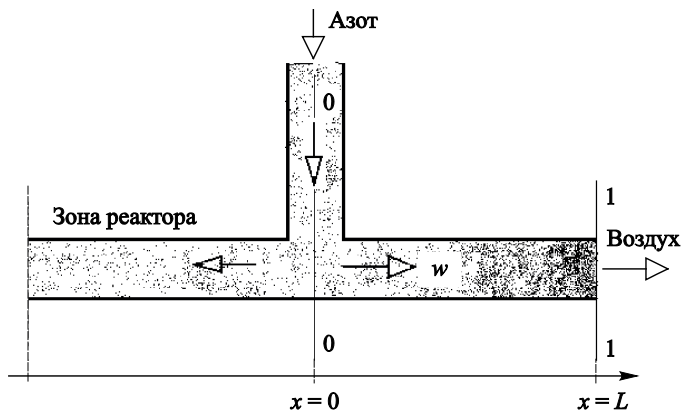


Рис. 1. Схема газодинамического затвора

I. Определить геометрические размеры и равновесное распределение компонентов газовой фазы газодинамического затвора.

II. Определить скорость изменения концентрации компонентов газовой фазы по длине газодинамического затвора.

Допущения. В качестве газа-вытеснителя используют высококачественный азот (остаточное содержание кислорода $c_{\min} = 0$), кото-

рый подают в затвор в сечении 0–0. Одна часть азота поступает в зону реактора, а другая выходит в атмосферу (сечение 1–1). Давление азота составляет 1 ата, температура — 300 К, скорость движения в зоне между сечениями 0–0 и 1–1 — W (см/с).

I. 1. Для решения задачи схему затвора (см. рис. 1) представим в виде, показанном на рис. 2.

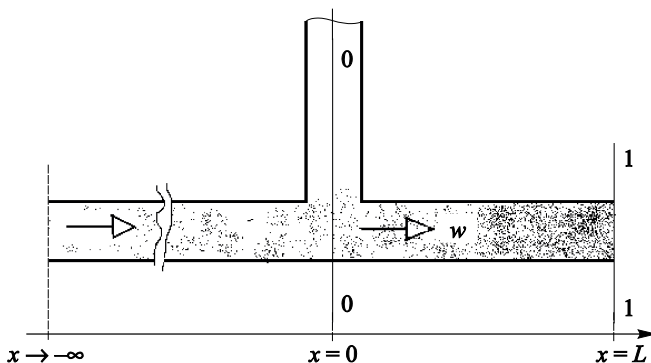


Рис. 2. Расчетная схема газодинамического затвора

2. Будем считать, что в сечении 1–1 ($x = L$), на конце газодинамического затвора, через который нейтральный газ выходит в атмосферу, объемное содержание кислорода всегда равно $c(x = L) = 0,21 = c_0$. Будем также считать, что в сечении, бесконечно удаленном от сечения 1–1, содержание кислорода равно нулю $c(x \rightarrow -\infty) = 0$. При этом будем искать функцию $c(x)$ и конкретно ее значение в точке $x = 0$, т. е. будем определять по заданному значению минимально допустимого содержания кислорода $c_{\min}(x = 0)$ необходимую длину L газодинамического затвора при заданных значениях скорости нейтрального газа (w) и диаметре ($d_{\text{тр}}$) трубки газодинамического затвора.

3. Используя закон Фика (1), несложно составить уравнение материального баланса для стационарного режима с установившимся распределением содержания кислорода по длине затвора. Уравнение состоит из двух членов, учитывающих диффузионный поток кислорода из атмосферного воздуха и поток азота, который выносит кислород обратно в атмосферу.

Уравнение материального баланса при постоянном значении коэффициента диффузии для рассматриваемой задачи имеет вид

$$w \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) - D_{N_2-O_2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = 0, \quad (27)$$

где w — линейная скорость высокочистого азота, см/с; c — объемная доля кислорода, см³/см³; x — координата (текущая длина затвора), см; $D_{N_2-O_2}$ — коэффициент диффузии, см²/с.

Решение линейного дифференциального уравнения имеет вид

$$c(x) = A_1 + A_2 \exp \left(\frac{w}{D_{N_2-O_2}} x \right), \quad (28)$$

Граничные условия для данного случая:

$$c(x) = c_0 = 0,21 = \text{const при } x = L;$$

$$c(x) = 0 = \text{const при } x \rightarrow -\infty.$$

При данных граничных условиях решение уравнения (27) запишем в виде

$$c(x) = c_0 \exp \left(\frac{w}{D_{N_2-O_2}} (x - L) \right). \quad (29)$$

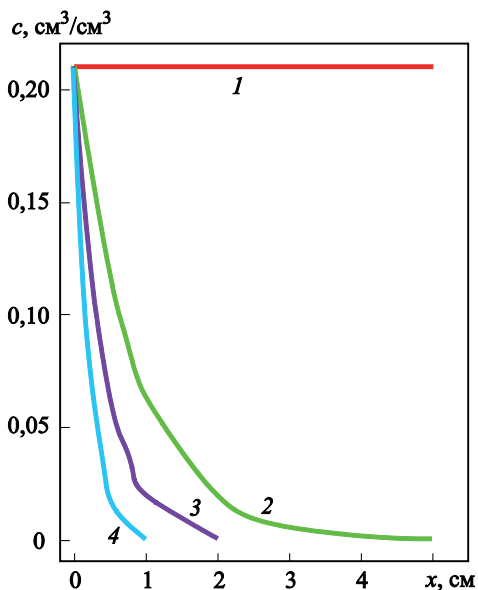
4. Учитывая возможные реальные параметры газодинамического затвора, примем пределы изменения линейной скорости 0...2 см/с.

5. Результаты расчета распределения объемной доли кислорода по длине затвора для случая равновесной диффузии кислорода представлены в графической форме при $T_0 = 300$ К на рис. 3. Определение коэффициента диффузии кислорода в азоте, входящего в уравнение (27), выполнено по уравнению (2) при $D_{N_2-O_2} = 0,21$ см²/с.

II. 1. Уравнение материального баланса для нестационарного распределения концентрации кислорода в газодинамическом за-

творе было рассмотрено в работе Е.Б. Плавинского и П.Г. Тихонова «Диффузия газа в капилляре» (Вопросы атомной науки и техники, Харьков, ХФТИ, № 4 (14), с. 77–78).

Рис. 3. Результаты расчета равновесного распределения содержания кислорода c по длине газодинамического затвора x , при скоростях w , см/с:
1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,50;
4 — 1,0



Уравнение материального баланса для рассматриваемой задачи имеет вид

$$-w \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + D_{N_2-O_2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial \tau}, \quad (30)$$

где τ — текущее время, остальные обозначения соответствуют ранее принятым в уравнении (27).

2. Начальное и граничные условия для данного случая:

$c(x, \tau) = c_0 = \text{const}$ (начальное условие) при $\tau = 0$;

$c(x, \tau) = c_{\min} = \text{const}$ (граничное условие) при $x = 0$;

$c(x, \tau) = c_0 = \text{const}$ (граничное условие) при $x = L$.

При заданных граничных условиях было получено асимптотическое решение уравнения (30) путем замены переменной $c(x, \tau) = c_1(x, \tau) \exp(ax - b\tau)$ и приведением исходного уравнения к виду (4) при постоянном значении $D_{N_2-O_2}$:

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} = D_{N_2-O_2} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}. \quad (31)$$

3. В пособии решение данной задачи выполнено численным методом.

4. Начальное и граничные условия для численного решения уравнения (30):

$$c(x, \tau) = c_0 = \text{const}, c_{\max} = c_{\text{нач}} = 0,21 \text{ при } \tau = 0;$$

$$c(x, \tau) = c_{\min} = \text{const}, c_{\min} = 1 \cdot 10^{-7} = 0,1 \text{ ppm}^* \text{ при } x = 0;$$

$$c(x, \tau) = c_0 = \text{const}, c_0 = 0,21 \text{ при } x = L.$$

Начальное и граничные условия для уравнения (30) отражают следующую ситуацию. В начальный момент времени ($\tau = 0$) весь объем газодинамического затвора заполнен воздухом с объемной долей кислорода $c_0 = 0,21$. При $\tau > 0$ идет продувка затвора азотом с остаточной объемной долей кислорода $c_{\min} = 0,10 \text{ ppm}$ и линейной скоростью w . Объемная доля кислорода в сечении $0-0$ (см. рис. 2) скачкообразно падает от c_0 до c_{\min} . В газодинамическом затворе по его длине (координата x) начинает устанавливаться новое распределение объемной доли кислорода, которое будет стремиться к равновесному состоянию (см. рис. 3).

Единственное противоречие принятых начальных и граничных условий в схеме затвора, изображенной на рис. 2, — наличие зоны с отрицательным значением координаты x . В этом случае при $x \rightarrow -\infty$ нарушается однозначность функции $c(x, \tau)$, поэтому будем рассматривать только правую часть затвора: $0 \leq x \leq L$, считая что его левая часть ($x < 0$) при $\tau = 0$ заполняется азотом с объемной долей кислорода c_{\min} . В этом случае функция $c(x, \tau)$ на участке $0 \leq x \leq L$ будет однозначной и дифференцируемой. Такое дополнительное упрощение расчетной модели затвора вполне оправдано, поскольку равновесное распределение кислорода от $c_0 = c_{\max}$ до c_{\min} даже при весьма малых скоростях нейтрального газа (азота) достигается на незначительной длине (см. рис. 3).

* $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ (одна миллионная часть).

5. Решение данной задачи можно выполнить методом Эйлера, суть которого заключается в разбиении области исследуемых параметров (x , τ) на сетку и составлении разностных уравнений. Основной недостаток метода (кроме того, что он может оказаться недостаточно точным) состоит в возможной несходимости итераций при определенных соотношениях шагов по времени и пространственной координате. Учитывая результат расчета равновесного распределения объемной доли кислорода в затворе (см. рис. 3), выбираем шаг по времени ($\Delta\tau$) и число шагов (k). Эти значения равны: $\Delta\tau=0,02$ с и $K = 30$ ($k = 1, 2, \dots, K$); при $\tau = 0$ соответственно $k = 0$. Выбор числа ячеек и шага по пространственной координате выполняется согласно уравнению $M(\Delta x) = L$, $m = 1, 2, \dots, M$ и условию сходимости:

$$2D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} < 1. \quad (32)$$

Уравнение (32) следует из (30), а также из следующих уравнений:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c_{(k+1),m} - c_{(k-1),m}}{2\Delta x}; \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c_{(k+1),m} + c_{(k-1),m} - 2c_{k,m}}{(\Delta x)^2}; \quad (34)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \approx \frac{c_{k,(m+1)} - c_{k,m}}{\Delta\tau}. \quad (35)$$

При температуре $T = 300$ К и давлении 0,1 МПа значение шага $\Delta x > \sqrt{2D_{N_2-O_2}\Delta\tau}$. Учитывая значение коэффициента диффузии ($D_{N_2-O_2} \approx 0,21$ см²/с), принимаем $\Delta x = 0,15$ см.

Функция для вычисления объемной доли кислорода в ячейках сетки в момент времени τ_{k-1} имеет вид

$$\begin{aligned}
 c_{(k+1),m} \approx & \left(1 - 2D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} \right) c_{k,m} + \\
 & + \left(D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} + \frac{w}{2} \frac{\Delta\tau}{\Delta x} \right) c_{(k-1),m} + \\
 & + \left(D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} - \frac{w}{2} \frac{\Delta\tau}{\Delta x} \right) c_{(k+1),m}.
 \end{aligned} \quad (36)$$

Начальное распределение объемной доли кислорода в пространстве газодинамического затвора $c(x, \tau = 0) \approx c_{1,m} = c_0 = c_{\max} = \text{const} = 0,21$, $1 \leq m \leq M$. В момент времени $\tau = 0$ происходит скачкообразное изменение объемной доли кислорода на границе первой ячейки пространственной координаты ($m = 1$ в точке $x = 0$) от c_{\max} до c_{\min} . Данное условие имеет следующий аналитический вид: $c_{k,0} = c_{\min} = \text{const}$, $k = 1, 2, \dots, K$.

Используя уравнение (36), несложно получить распределение объемной доли кислорода в газодинамическом затворе по координате x в зависимости от времени $\tau = k(\Delta\tau)$.

Задача 2. Рассчитать мембранный аппарат для разделения воздуха на полимерной мембране.

I. Определить содержание кислорода в конечном продукте (обогащенный кислородом воздух) при разделении воздуха на полимерной мембране с фактором разделения $\alpha \approx 2,2$.

II. Определить степень извлечения кислорода, удельные энергосатраты на единицу получаемого продукта, степень термодинамического совершенства. Расчет выполнить для двух вариантов работы аппарата:

1) полное перемешивание компонентов в напорном и дренажном каналах;

2) содержание кислорода в напорном канале равно среднему арифметическому молярных долей на входе и выходе из напорного канала.

Допущения. Давление в дренажном канале $p_{\text{др}} = 0,12$ МПа. Перепад давлений между напорным и дренажным каналами находится в интервале $\Delta p = 0,3 \dots 1,5$ МПа. Воздух считать би-

нарной смесью азота и кислорода. Компоненты газовой смеси не оказывают взаимного влияния на проницаемость.

1. По заданному значению фактора разделения $\alpha \approx 2,2$ $\alpha = K_{O_2} / K_{N_2}$ ($\alpha > 1$) определяем, что продуктовым потоком будет пермеат, т. е. поток, выходящий из дренажного канала.

2. Схема мембранного аппарата для разделения воздуха показана на рис. 4.

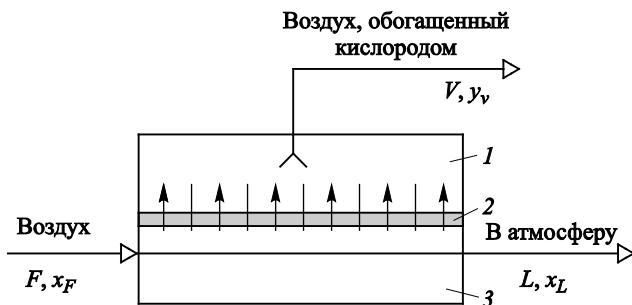


Рис. 4. Схема мембранного аппарата:

1 — дренажный канал; 2 — проницаемая мембрана; 3 — напорный канал

3. Определяем содержание кислорода в продуктивном потоке по зависимостям от α и $p_{др}$ при различных значениях Δp и θ и полном перемешивании компонентов из системы уравнений (8), получая после несложных алгебраических преобразований:

$$\theta = V / F; \quad (37)$$

$$x_F \equiv 0,21 = \theta y_V + (1 - \theta) x_L; \quad (38)$$

$$\frac{y_V}{1 - y_V} = \alpha \frac{\bar{x} - y_V \frac{p_{др}}{p_{др} + \Delta p}}{(1 - \bar{x}) (1 - y_V) \frac{p_{др}}{p_{др} + \Delta p}}, \quad (39)$$

где \bar{x} — среднее значение объемной доли кислорода в напорном канале, $\bar{x} \equiv x_L = \text{const}$ (допущение определения идеального перемешивания), $y_V \approx \text{const}$.

Уравнение (39) получено делением уравнений проницаемости через мембрану кислорода и азота (7), (8). Решение уравнений (37), (39) относительно y_V имеет вид

$$(y_V)^2 - \frac{1}{(\pi + \gamma)} \left[\pi + \left(\frac{x_F}{1 - \theta} \right) + \frac{\alpha\gamma}{(\alpha - 1)} + \frac{1}{(\alpha - 1)} \right] y_V + \frac{\alpha x_F}{(1 - \theta)(\pi + \gamma)(\alpha - 1)} = 0, \quad (40)$$

где $\pi = \frac{p_{др}}{p_{др} + \Delta p}$; $\gamma = \frac{\theta}{1 - \theta}$.

Принятые значения θ и Δp представлены в табл. 1; вычисленные значения функции $y_V = y_V(\Delta p)_\theta$ ($\theta = \text{const}$) для восьми значений θ приведены в табл. 2.

Таблица 1

Задаваемые параметры θ и Δp для расчета величин y_V и \bar{x}

№ п/п	θ	Δp , МПа						
		1	2	3	4	5	6	7
1	0,02	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
2	0,05	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
3	0,10	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
4	0,15	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
5	0,25	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
6	0,40	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
7	0,50	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
8	0,60	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
9	0,75	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5

**Результаты расчета значений функции $y_V = y_V(\Delta p)_\theta$
(идеальное перемешивание компонентов
в напорном и дренажном каналах)**

№ п/п	θ	y_V , моль/моль						
		$\Delta p = 0,3$	$\Delta p = 0,5$	$\Delta p = 0,6$	$\Delta p = 0,8$	$\Delta p = 1,0$	$\Delta p = 1,2$	$\Delta p = 1,5$
1	0,01	0,3091	0,3265	0,3318	0,3391	0,3439	0,3479	0,3489
2	0,02	0,3078	0,3249	0,3301	0,3373	0,3405	0,3454	0,3489
3	0,05	0,3038	0,3202	0,3252	0,3320	0,3365	0,3397	0,3430
4	0,10	0,2975	0,3125	0,3171	0,3234	0,3275	0,3305	0,3335
5	0,15	0,2913	0,3051	0,3093	0,3151	0,3188	0,3215	0,3243
6	0,25	0,2794	0,2909	0,2943	0,2991	0,3022	0,3044	0,3067
7	0,40	0,2629	0,2712	0,2737	0,2772	0,2794	0,2810	0,2826
8	0,50	0,2527	0,2592	0,2611	0,2638	0,2655	0,2668	0,2680
x_L , моль/моль								
1	0,01	0,2090	0,2088	0,2088	0,2087	0,2086	0,2086	0,2086
2	0,02	0,2080	0,2077	0,2075	0,2074	0,2073	0,2072	0,2072
3	0,05	0,2051	0,2042	0,2039	0,2036	0,2033	0,2032	0,2030
4	0,10	0,2003	0,1986	0,1981	0,1974	0,1969	0,1966	0,1963
5	0,15	0,1957	0,1932	0,1925	0,1915	0,1908	0,1903	0,1898
6	0,25	0,1869	0,1830	0,1819	0,1803	0,1793	0,1785	0,1778
7	0,40	0,1747	0,1692	0,1675	0,1652	0,1637	0,1627	0,1616
8	0,50	0,1673	0,1608	0,1589	0,1562	0,1545	0,1532	0,1520

График зависимости $y_V = y_V(\theta)_p$ показан на рис. 5.

4. Определяем степень извлечения кислорода по соотношениям

$$\varphi_\theta = \frac{V_{y_V}}{Fx_F} = \theta \frac{y_V(\pi)_\theta}{x_F}; \quad (41)$$

$$\varphi_\pi = \frac{V_{y_V}}{Fx_F} = \theta \frac{y_V(\theta)_\pi}{x_F}, \quad (42)$$

где φ — степень извлечения кислорода при $\theta = \text{const}$, $\varphi_\theta = \varphi(\pi)$;
 φ_π — степень извлечения кислорода при $\pi = \text{const}$, $\varphi_\pi = \varphi(\theta)$.

Результаты расчета степени извлечения кислорода представлены в виде зависимости $\varphi_\theta = \varphi(\Delta p)_\theta$, которую легко получить используя (40). Эта зависимость показана на рис. 6.

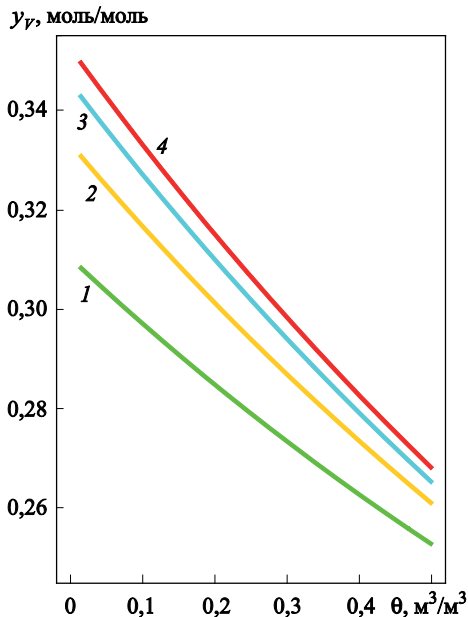


Рис. 5. Содержание кислорода y_V в пермеате при идеальном перемешивании компонентов в напорном и дренажном каналах при различной степени извлечения пермеата θ ($\bar{x} \equiv x_L$, $\alpha=2,2$):

1 — $\pi=0,2857$ ($\Delta p=0,3 \text{ МПа}$);
 2 — $\pi=0,1667$ ($\Delta p=0,6 \text{ МПа}$);
 3 — $\pi=0,1071$ ($\Delta p=1,0 \text{ МПа}$);
 4 — $\pi=0,0741$ ($\Delta p=1,5 \text{ МПа}$)

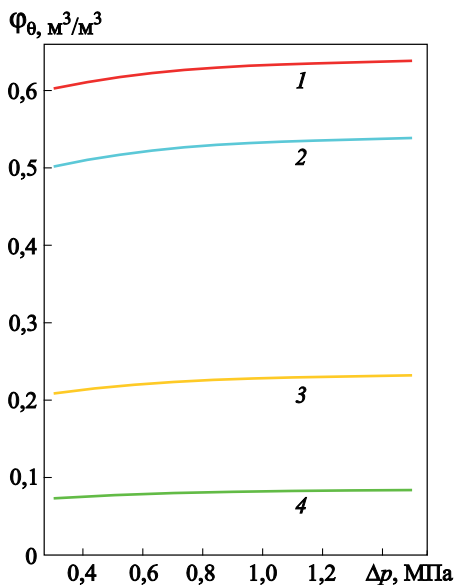


Рис. 6. Зависимость степени извлечения кислорода ϕ_0 при идеальном перемешивании компонентов в напорном и дренажном каналах при степени извлечения пермеата θ ($\alpha=2,2$):

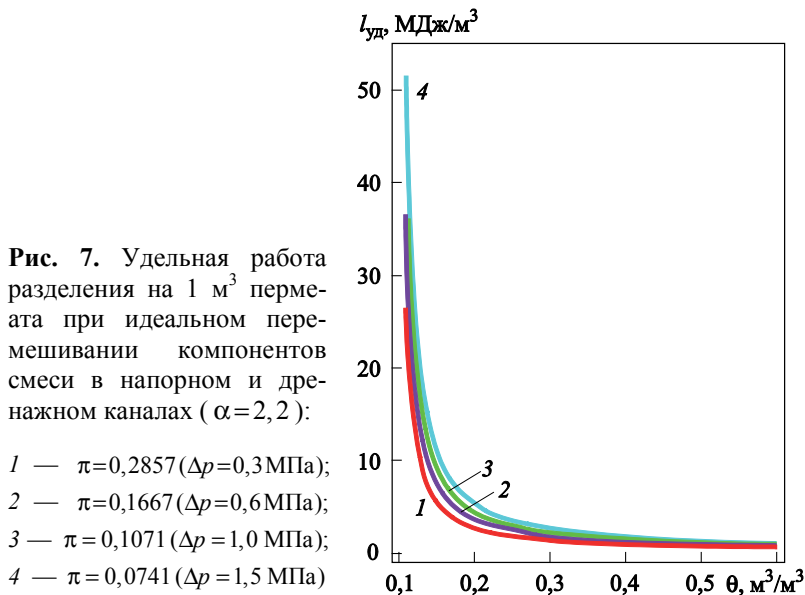
1 — 0,50; 2 — 0,40; 3 — 0,15; 4 — 0,05

5. Определяем удельную работу разделения на 1 м^3 получаемого продукта по уравнению

$$l_{уд} = \frac{1}{22,4\theta} \left[\frac{RT \ln \left[\frac{p_{др} + \Delta p}{p_{o.c}} \right]}{\eta_{из}} \right], \quad (43)$$

где $p_{o.c}$ — давление окружающей среды; $\eta_{из}$ — КПД работы сжатия изотермического компрессора.

Результаты расчета $l_{уд}$ в зависимости от θ для различных значений Δp представлены на рис. 7 и в зависимости от y_V для различных значений Δp показаны на рис. 8.



6. Определяем степень термодинамического совершенства процесса η_t :

$$\eta_t = l_{\min} / l_d; \quad (44)$$

$$l_{\min} \approx RT \left[x_L \ln \left[\frac{x_L (p_{др} + \Delta p)}{x_F p_{o.c}} \right] + (1 - x_L) \ln \left[\frac{(1 - x_L) (p_{др} + \Delta p)}{(1 - x_F) p_{o.c}} \right] \right]. \quad (45)$$

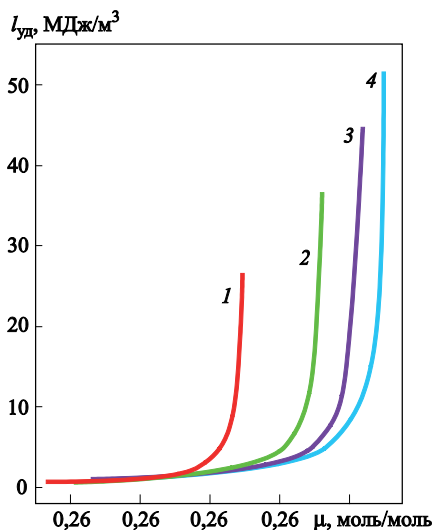


Рис. 8. Зависимость удельной работы разделения $l_{уд}$ от молярной доли кислорода в пермеате y_v при идеальном перемешивании компонентов смеси в напорном и дренажном каналах ($\alpha = 2, 2$):

1 — $\pi = 0,2857$ ($\Delta p = 0,3$ МПа);

2 — $\pi = 0,1667$ ($\Delta p = 0,6$ МПа);

3 — $\pi = 0,1071$ ($\Delta p = 1,0$ МПа);

4 — $\pi = 0,0741$ ($\Delta p = 1,5$ МПа)

Уравнение (45) определяет значение $l_{мин}$ при полном разделении бинарной смеси газов (получение чистых компонентов). Для неполного разделения бинарной смеси из (45) следует:

$$l_{мин} = RT \left\{ \left[y_v \ln \left[\frac{y_v p_{др}}{x_F p_{o.c}} \right] + (1 - y_v) \ln \left[\frac{(1 - y_v) p_{др}}{(1 - x_F) p_{o.c}} \right] \right] + \right. \\ \left. + (1 - \theta) \left[x_L \ln \left[\frac{x_L (p_{др} + \Delta p)}{x_F p_{o.c}} \right] + (1 - x_L) \ln \left[\frac{(1 - x_L) (p_{др} + \Delta p)}{(1 - x_F) p_{o.c}} \right] \right] \right\}; \quad (46)$$

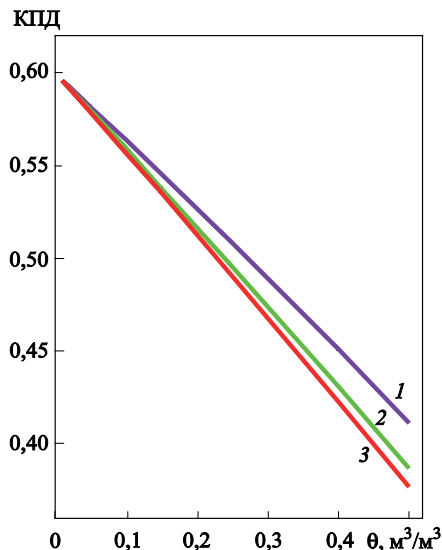
$$l_d \approx \frac{1}{\eta_{из}} RT \ln \left[\frac{p_{др} + \Delta p}{p_{o.c}} \right] \quad (47)$$

7. Значение η_t определяется как отношение минимальной работы разделения бинарной смеси азот-кислород к работе сжатия изотермического реального компрессора с КПД $\eta_{из}$. Минимальная работа разделения в (40), (41) вычислена как работа сжатия азота и кислорода в идеальном изотермическом компрессоре ($\eta_{из} \equiv 1$) от их парциальных давлений на входе в аппарат до давления окружающей среды. В расчете принято значение изотермического КПД реального компрессора: $\eta_{из} = 0,6$. Результаты

расчета степени термодинамического совершенства в зависимости от θ представлены на рис. 9. Необходимо подчеркнуть, что значения θ и y_V имеют взаимно однозначное соответствие при $\alpha = \text{const}$ (см. рис. 5). Влияние фактора разделения α на объемную долю кислорода в пермеате при постоянной степени извлечения θ и постоянном значении $\Delta p = 0,6$ МПа показано на рис. 10.

Рис. 9. Зависимость степени термодинамического совершенства разделения смеси газов от степени извлечения пермеата при идеальном перемешивании компонентов в напорном и дренажном каналах при $\alpha = 2,2$ и $p_{\text{н}}$, МПа:

1 — 0,62; 2 — 0,92; 3 — 1,62



Для характеристики необратимых потерь энергии в процессе мембранного разделения газовых смесей также используется функция эксергии [12].

8. Необходимая поверхность мембраны S и требуемый расход воздуха F , подаваемого в напорный канал, определяется по известным значениям продуктового потока V (пермеат), доли кислорода в продуктивном потоке y_V , доли кислорода во входном потоке x_F (воздух) и коэффициенту проницаемости кислорода (или азота):

$$S = \frac{1}{K_{\text{O}_2}} \frac{(Vy_V(\theta, \pi))\delta}{p_{\text{н}}\bar{x}(\theta, \pi) - p_{\text{др}}y_V(\theta, \pi)} =$$

$$= \frac{1}{K_{\text{N}_2}} \frac{[V(1 - y_V(\theta, \pi))]\delta}{p_{\text{н}}[1 - \bar{x}(\theta, \pi)] - p_{\text{др}}[1 - y_V(\theta, \pi)]}. \quad (48)$$

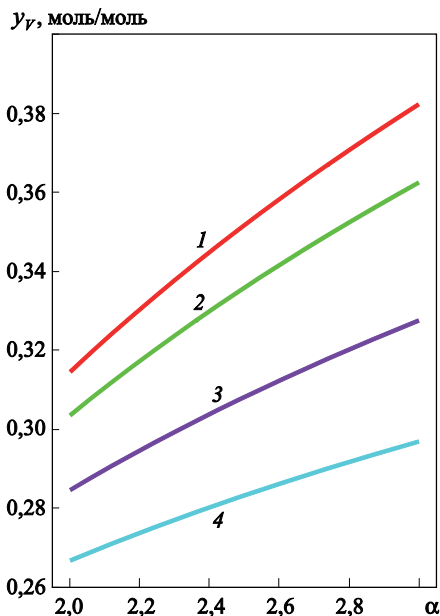


Рис. 10. Влияние фактора разделения α на долю кислорода в пермеате при идеальном перемешивании компонентов смеси в напорном и дренажном каналах ($\Delta p = 0,6$ МПа) при степени извлечения кислорода θ :
1 — 0,02; 2 — 0,10; 3 — 0,25;
4 — 0,40

II. Содержание кислорода в напорном канале: $\bar{x} \approx 0,5\{x_F + x_L\}$.

Рассмотрение двух случаев распределения доли кислорода по длине напорного канала связано с различными конструктивными особенностями мембранных аппаратов. Первый случай, рассмотренный выше, характерен для аппаратов с плоскими мембранами с соизмеримыми размерами по ширине и длине (см. рис. 4). Второй случай характерен для аппаратов с полыми волокнами, в которых пучок полимерных трубок навивается на цилиндрический каркас аналогично витому теплообменному аппарату. В этом случае длина напорного канала значительно превышает его диаметр ($L \gg d$), а в дренажном канале не осуществляется режим идеального перемешивания.

Определяем содержание кислорода в продуктовом потоке в зависимости от α и $p_{др}$ при различных значениях Δp и θ (табл. 3) при среднем арифметическом значении содержания кислорода в напорном канале, определяемом согласно (44) с учетом (8):

$$\bar{x}_L = 0,5(x_F + x_L) = 0,5 \left[x_F + (x_F - \theta y_F) \frac{1}{1 - \theta} \right]. \quad (49)$$

Таблица 3

Результаты расчета величины y_V для процесса разделения воздуха (содержание кислорода в напорном канале равно среднему арифметическому от мольных долей на входе и выходе из напорного канала)

№ п/п	θ	y_V , моль/моль						
		$\Delta p = 0,3$	$\Delta p = 0,5$	$\Delta p = 0,6$	$\Delta p = 0,8$	$\Delta p = 1,0$	$\Delta p = 1,2$	$\Delta p = 1,5$
1	0,01	0,38019	0,40487	0,41232	0,42253	0,42918	0,43386	0,43874
2	0,02	0,37925	0,40373	0,41113	0,42127	0,42788	0,43252	0,43737
3	0,05	0,37637	0,40029	0,40752	0,41743	0,42389	0,42844	0,43318
4	0,10	0,37142	0,39436	0,40130	0,41082	0,41703	0,42140	0,42597
5	0,15	0,36629	0,38820	0,39484	0,40394	0,40989	0,41407	0,41845
6	0,25	0,35540	0,37515	0,38113	0,38935	0,39471	0,39850	0,40245
7	0,40	0,33744	0,35361	0,35851	0,36523	0,36963	0,37180	0,37597
8	0,50	0,32427	0,33787	0,34198	0,34762	0,35131	0,35391	0,35663
x_L , моль/моль								
1	0,01	0,20828	0,20803	0,20796	0,20785	0,20779	0,20774	0,20769
2	0,02	0,20655	0,2060	0,20590	0,20569	0,20555	0,20546	0,20536
3	0,05	0,20124	0,19998	0,19960	0,19908	0,19874	0,19850	0,19825
4	0,10	0,19206	0,18952	0,18874	0,18769	0,18700	0,18651	0,18600
5	0,15	0,18242	0,17855	0,17738	0,17578	0,17473	0,17399	0,17321
6	0,25	0,16153	0,15495	0,15296	0,15022	0,14843	0,14717	0,14585
7	0,40	0,12504	0,11426	0,11099	0,10651	0,10358	0,10213	0,09935
8	0,50	0,09573	0,08213	0,07802	0,07238	0,06869	0,06609	0,06337

В рассматриваемом случае уравнение (40) преобразуется к виду

$$(y_V)^2 - \frac{1}{(2\pi + \gamma)} \left[2\pi + \frac{2 + \gamma\alpha}{(\alpha - 1)} \right] y_V + \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \frac{x_F}{(2\pi + \gamma)} \left(1 + \frac{1}{1 - \theta} \right) = 0. \quad (50)$$

Значения y_V в зависимости от θ ($\Delta p = \text{const}$, $\alpha = 2,2$), рассчитанные по (50), представлены в табличной форме (см. табл. 3). На рис. 11 представлена зависимость $y_V(\theta)_{\Delta p}$; штриховой линией показана зависимость для случая идеального (полного) перемешивания азота и кислорода в напорном канале.

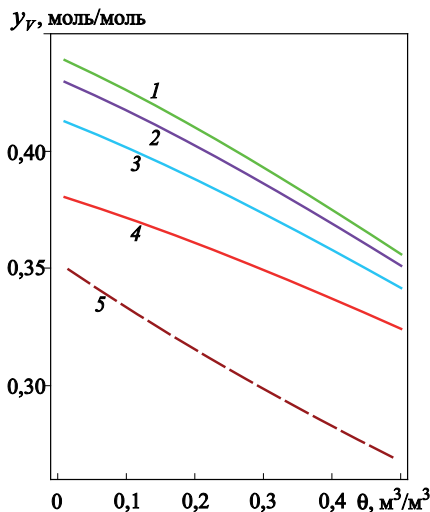


Рис. 11. Содержание кислорода в пермеате при среднем арифметическом давлении компонентов в напорном канале:

1–4 — неполное перемешивание компонентов, ($\bar{x} \approx 0,5\{x_F + x_L\}$, $y_F \approx \text{const}$); 5 — полное перемешивание компонентов,

$$\bar{x} = x_F = x_L;$$

1 — $\pi = 0,2857$ ($\Delta p = 0,3$ МПа),

2 — $\pi = 0,1667$ ($\Delta p = 0,6$ МПа),

3 — $\pi = 0,1071$ ($\Delta p = 1,0$ МПа),

4 — $\pi = 0,0741$ ($\Delta p = 1,5$ МПа),

5 — $\pi = 0,0741$ ($\Delta p = 1,5$ МПа)*

Задача 3. Рассчитать аппарат для разделения бинарной смеси (неон-гелий) на базе кварцевого модуля [10].

Определить распределение содержания гелия по длине напорного канала и его содержание в ретанте и пермеате при разделении бинарной смеси газов неон — гелий на кварцевой мембране.

Допущения. 1. Компоненты газовой смеси не оказывают взаимного влияния на проницаемость. 2. В дренажном канале происходит полное перемешивание компонентов. 3. Абсолютное значение давления в дренажном канале мембранного аппарата:

$p_{\text{др}} = 1,05 \cdot 10^5 \dots 1,3$ Па (800...0,01 мм рт. ст.), в напорном канале

$p_{\text{нап}} = 6 \cdot 10^5$ Па. 4. Состав смеси, об. %: гелий — 25; неон — 75.

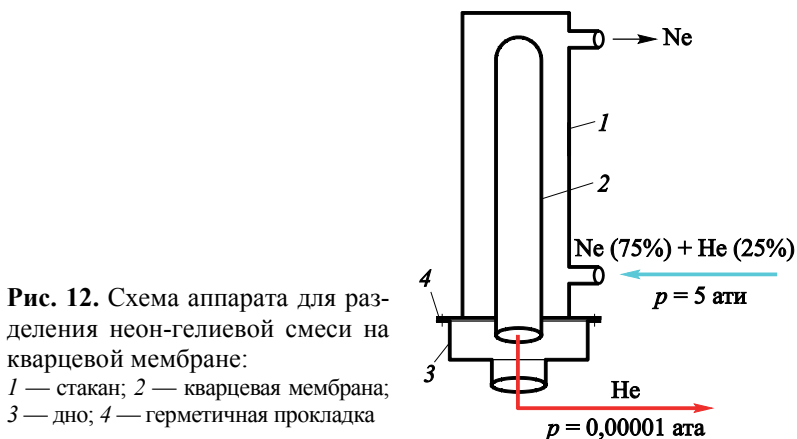
5. Площадь удельной поверхности кварцевой мембраны $f_{\text{уд}} \approx 830 \text{ м}^2 / \text{м}^3$. Давление в дренажном канале и температуру процесса разделения выбрать самостоятельно.

Использование кварцевых стекол в качестве полупроницаемых мембран может представлять практический интерес при необходимости выделить гелий из смеси газов. Это обусловлено

*Случай неполного перемешивания компонентов характерен для мембран типа полое волокно. Случай полного перемешивания компонентов характерен для обычных пленочных плоских мембран.

высокой относительной проницаемостью гелия через кварцевые стекла по сравнению с другими газами (более чем на два порядка!). Однако абсолютная проницаемость гелия через кварцевые стекла невелика, поэтому процесс разделения бинарной смеси газов целесообразно проводить при повышенных температурах с рекуперацией теплоты.

1. Схема мембранного модуля для разделения смеси неон — гелий показана на рис. 12. Продуктовый газ (неон) выходит из напорного канала в виде сбросного потока L .



2. Для оценки коэффициентов проницаемости гелия и неона через кварцевое стекло в зависимости от температуры процесса разделения смеси воспользуемся уравнением (10) и экспериментальными данными проницаемости неона и гелия в кварце, которые приведены в [19, фиг. 3.21, 22].

Согласно [22, табл. 7.28] имеем

$$\lg \Lambda_{\text{He}} \approx -6,450 - \frac{1163}{T}; \quad (51)$$

$$\lg \Lambda_{\text{He}} \approx -7,056 - \frac{1296}{T}; \quad (52)$$

$$\lg \Lambda_{\text{Ne}} \approx -7,1361 - \frac{2094}{T}, \quad (53)$$

где Λ_{He} , Λ_{Ne} — коэффициенты проницаемости гелия и неона соответственно, $\text{нсм}^3 \cdot \text{мм} / [\text{с} \cdot \text{см}^2 (\text{см рт. ст.})]$; T — температура, К.

Рассчитанные по формулам (51)–(53) значения коэффициентов проницаемости и фактора разделения в зависимости от температуры, а также экспериментальные данные, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана в 1995 г., представлены в табл. 4 и на рис. 13.

Таблица 4

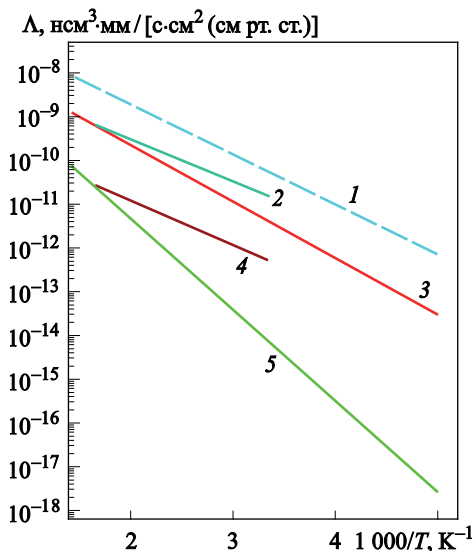
Зависимость коэффициентов проницаемости гелия и неона от температуры

№ п/п	T, К	Коэффициент проницаемости, [нсм ³ ·мм]/[с·см ² (см рт. ст.)]		α
		Λ _{He}	Λ _{Ne}	
1	100	$\frac{1,54 \cdot 10^{-18}}{1,00 \cdot 10^{-20}}$	$\frac{—}{8,39 \cdot 10^{-29}}$	—
2	200	$\frac{7,39 \cdot 10^{-13}}{2,90 \cdot 10^{-14}}$	$\frac{—}{2,48 \cdot 10^{-18}}$	11 694
3	300	$\frac{5,79 \cdot 10^{-11}}{4,19 \cdot 10^{-12}}$ (1,60·10 ⁻¹¹)	$\frac{—}{7,65 \cdot 10^{-15}}$ (5,20·10 ⁻¹³)	$\frac{—}{547,7}$ (30,7)
4	400	$\frac{5,12 \cdot 10^{-10}}{5,05 \cdot 10^{-11}}$ (1,00·10 ⁻¹⁰)	$\frac{—}{4,26 \cdot 10^{-13}}$ (3,84·10 ⁻¹²)	$\frac{1202}{118,5}$ (26,0)
5	500	$\frac{1,89 \cdot 10^{-9}}{2,25 \cdot 10^{-10}}$ (3,16·10 ⁻¹⁰)	$\frac{—}{4,74 \cdot 10^{-12}}$ (1,20·10 ⁻¹¹)	$\frac{398,7}{47,47}$ (26,3)
6	600	$\frac{4,53 \cdot 10^{-9}}{6,07 \cdot 10^{-10}}$ (6,68·10 ⁻¹⁰)	$\frac{—}{2,37 \cdot 10^{-11}}$ (2,79·10 ⁻¹⁰)	$\frac{191,1}{25,61}$ (23,9)
7	700	$\frac{8,45 \cdot 10^{-9}}{1,24 \cdot 10^{-9}}$	$\frac{—}{7,46 \cdot 10^{-11}}$	$\frac{113,2}{(16,62)}$
8	800	$\frac{1,35 \cdot 10^{-8}}{2,11 \cdot 10^{-9}}$	$\frac{—}{1,76 \cdot 10^{-10}}$	$\frac{81,65}{12,00}$
9	900	$\frac{1,94 \cdot 10^{-8}}{3,19 \cdot 10^{-9}}$	$\frac{—}{3,45 \cdot 10^{-10}}$	$\frac{56,23}{9,25}$

Примечание. В скобках указаны значения, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана; в числителе — рассчитанные по формуле (52) для гелия и по формуле (53) для неона.

Рис. 13. Зависимость коэффициентов проницаемости гелия и неона через кварцевую мембрану от обратной температуры:

1, 3, 5 — значения коэффициента проницаемости, рассчитанные по формулам (51)–(53) соответственно (1 — Λ_{He} ; 3 — $\Lambda_{2\text{He}}$; 5 — Λ_{Ne} ; 2, 4 — значения для гелия и неона соответственно, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана)



При изменении температуры от 300 до 600 К проницаемость гелия возрастает примерно на порядок, а неона — на четыре порядка, что приводит к значительному снижению величины α . Вероятно, наиболее благоприятные условия для разделения неон-гелиевой смеси будут находиться в области температур не ниже $T > 300$ К и при давлении гелия в дренажном канале, соответствующему форвакууму.

3. Определяем максимально возможное (теоретическое) содержание гелия в пермеате в зависимости от температуры по формуле

$$\frac{y_V^{\max}}{1 - y_V^{\max}} = \alpha(T) \lim_{\pi \rightarrow 0} \left\{ \frac{x_F - \pi y_V}{(1 - x_F) - (1 - y_V)\pi} \right\}. \quad (54)$$

После преобразования (54) имеем

$$y_{\text{He}}^{\max} \equiv y_V^{\max}(\alpha, x_F) = \alpha \frac{x_F}{1 - x_F} \left(1 + \alpha \frac{x_F}{1 - x_F} \right)^{-1}. \quad (55)$$

Результаты расчета представлены в табл. 5.

**Максимально возможное содержание гелия в пермеате
в зависимости от температуры**

№ п/п	Температура, К	Данные, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана		Данные работы [22]	
		α	$y_{\text{He}}^{\text{max}}$	α	$y_{\text{He}}^{\text{max}}$
1	200	—	—	11 694	0,9997
2	300	30,7	0,9110	547,7	0,9946
3	400	26,0	0,8966	118,5	0,9753
4	500	26,3 (24,5)	0,8976 (0,8909)	47,5	0,9406
5	600	23,9	0,8885	25,6	0,8951
6	700	—	—	16,6	0,8469

Примечание. В скобках указано исправленное значение интерполяцией экспериментальных результатов.

4. В дренажном канале аппарата при разделении смеси неона с гелием содержится достаточно большое количество неона (см. табл. 5), поэтому выбираем значение давления в дренажном канале $p_{\text{др}} \approx 1,3$ Па (0,01 мм рт. ст.). При повышении температуры процесса с одной стороны увеличиваются потери неона в дренажном канале (см. табл. 4, 5), а с другой — наблюдается заметный рост коэффициента проницаемости гелия и неона, поэтому выбираем значение температуры $T = 300$ К.

5. Для проведения расчета принимаем следующие значения параметров:

$$\begin{aligned}
 p_{\text{н}} &\approx 5 \cdot 10^5 \text{ Па}; \quad p_{\text{др}} \approx 1,33 \text{ Па}; \quad d \approx 0,4 \text{ мм}; \quad \delta \approx 0,05 \text{ мм}; \\
 n &= 1000 \text{ шт.}; \quad x_{\text{He}} = 0,25; \quad \alpha_1 (T = 300 \text{ К}) \approx 30,7; \\
 \Lambda_{1\text{He}} &\approx 1,6 \cdot 10^{-11} [\text{нсм}^3 \cdot \text{мм}] / [\text{с} \cdot \text{см}^2 (\text{см рт. ст.})]; \quad \alpha_2 (T = 400 \text{ К}) \approx 26,0; \\
 \Lambda_{2\text{He}} &\approx 1,0 \cdot 10^{-10} [\text{нсм}^3 \cdot \text{мм}] / [\text{с} \cdot \text{см}^2 (\text{см рт. ст.})]; \\
 \varepsilon &\approx 830 \text{ м}^2 / \text{м}^3; \quad \Delta h = 10 \text{ см}.
 \end{aligned}$$

Удельная поверхность мембраны в аппарате на 1 см длины

$$l_{\text{уд}} \approx 1,256 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 / \text{см}.$$

Здесь Δh_i — длина капиллярной трубки i -го участка; d — диаметр капилляра; δ — толщина стенки капилляра; $\alpha = \Lambda_{\text{He}} / \Lambda_{\text{Ne}}$; n — число капиллярных кварцевых трубок в модуле.

6. Выполним приближительную оценку диаметра аппарата по формуле

$$D \approx 2\sqrt{(nd/f_{уд})} \approx 44 \text{ мм.}$$

7. Проведем расчет остаточного содержания гелия в выходном сечении напорного канала в зависимости от длины канала.

Пусть напорный канал разбит по длине на N участков с равной поверхности мембраны на каждом участке. На первый участок поступает смесь неона и гелия с объемным расходом $F \approx Q_{\text{He-Ne}}$ и содержанием гелия $x_F \approx x_0 = 0,25$, а выходит из него — смесь с содержанием гелия x_1 . Количество гелия и неона, проникающего на первом участке через поверхность ΔS_1 , соответственно

$$\Delta Q_{1,\text{He}} = \lambda (p_{\text{н}} x_0 - p_{\text{др}} y_V); \quad (56)$$

$$\Delta Q_{1,\text{Ne}} = \frac{\lambda}{\alpha} [p_{\text{н}} (1 - x_0) - p_{\text{др}} (1 - y_V)]; \quad (57)$$

$$\lambda = \Lambda_{\text{He}} \frac{n(\pi d)}{\delta} \Delta h_1; \quad (58)$$

$$y_V \approx \alpha \frac{x_0}{1 - x_0} \left[\frac{1}{1 + \alpha \frac{x_0}{1 - x_0}} \right]; \quad (59)$$

$$x_1 = \frac{x_0 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} [p_{\text{н}} x_0 - p_{\text{др}} y_V]}{1 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} \left[p_{\text{н}} \left(x_0 + \frac{1 - x_0}{\alpha} \right) - p_{\text{др}} \left(y_V + \frac{1 - y_V}{\alpha} \right) \right]}. \quad (60)$$

Из формул (56)–(60) следует:

$$x_N = \frac{x_0 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} \left[p_{\text{н}} \sum_{i=0}^{N-1} x_i - N p_{\text{др}} y_V \right]}{1 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} \left[p_{\text{н}} \left(\sum_{i=0}^{N-1} x_i + \frac{1}{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} (1 - x_i) \right) - N p_{\text{др}} \left(y_V + \frac{1 - y_V}{\alpha} \right) \right]}; \quad (61)$$

$$h_{\max} = \sum_{i=1}^N \Delta h_i. \quad (62)$$

Результаты расчета представлены в графическом виде (рис. 14) для четырех значений расхода смеси: 0,015; 0,025; 0,040; 0,10 л/ч [10].

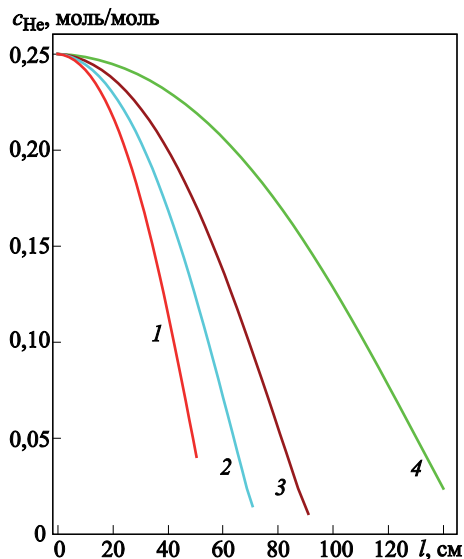


Рис. 14. Зависимость содержания гелия в ретантате от длины аппарата ($l_{\text{уд}} \approx 1,256 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 / \text{см}$) при расходе газовой смеси, л/ч: 1 — 0,015; 2 — 0,025; 3 — 0,04; 4 — 0,1

Задача 4. Рассчитать аппарат для очистки азота от водорода на палладиевой мембране.

Содержание водорода на входе в аппарат — 10 об. %, на выходе из аппарата — не более 1 об. %. Давление смеси на входе в аппарат — 6,0 ати. Расход смеси на входе в аппарат $p_0 = 200 \text{ ндм}^3/\text{ч}$.

Удаление водорода из газовых смесей через металлическую палладиевую пленку осуществляют при температуре $t \approx 400 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении исходной газовой смеси до $p_0 = 6 \dots 8 \text{ атм}$. Продиффундировавший в полость низкого давления (дренажную полость) водород удаляется смывочным нейтральным газом, например азотом. Мембраны обычно изготавливают в виде тонкостенных трубок диаметром 1,0...2,5 мм и толщиной стенки порядка $\delta_m \approx 0,1 \text{ мм}$.

Допущения:

- материал мембраны и палладий имеют равные значения водородопроницаемости;

- толщина мембраны $\delta_m \approx 0,1$ мм; температура процесса $T = 800$ К;

- удельная водородопроницаемость мембраны определяется как среднее логарифмическое ее значений на входе и выходе газовой смеси в напорном канале аппарата (см. рис. 4):

$$\bar{q}_{уд} \approx \frac{(\bar{q}_{уд})_F - (\bar{q}_{уд})_L}{\ln[(\bar{q}_{уд})_F / (\bar{q}_{уд})_L]}, \quad (63)$$

$$S_{уд} \approx \frac{1}{q_{уд}}, \quad (64)$$

где $\bar{q}_{уд}$, $(\bar{q}_{уд})_F$, $(\bar{q}_{уд})_L$, $\frac{\text{ндм}^3}{\text{мин}} \frac{\text{мм}}{\text{дм}^2}$; $S_{уд}$ — площадь удельной поверхности, $\frac{\text{дм}^2}{(\text{ндм}^3 / \text{мин}) \text{мм}}$.

Вычисляемые значения для входа в напорный канал аппарата имеют индекс F , а для выхода из него — индекс L .

1. Определяем давление газовой смеси $p_{см}$ в мембранном аппарате

$$(\bar{p}_{см})_F \approx (\bar{p}_{см})_L \approx (\bar{p}_{см})_0 \approx 7 \text{ атм.}$$

2. Находим объемный расход азота и водорода на входе F в напорный канал аппарата и на выходе L из него:

$$(Q_{N_2})_F \approx 200 - 20 = 180 \text{ ндм}^3 / \text{ч}; \quad (Q_{H_2})_F \approx 200 \cdot 0,1 = 20 \text{ ндм}^3 / \text{ч};$$

$$(Q_{N_2})_L = 180 \text{ ндм}^3 / \text{ч}; \quad (Q_{H_2})_L \approx \frac{0,01}{9,99} (Q_{N_2})_L \approx 1,82 \text{ ндм}^3 / \text{ч}.$$

3. Вычисляем парциальное давление азота и водорода на входе (F) в напорный канал аппарата и на выходе (L) из него:

$$(p_{N_2})_F = 7,0 \cdot 0,9 = 6,30 \text{ атм}; \quad (p_{H_2})_F = 7,0 \cdot 0,1 = 0,70 \text{ атм};$$

$$(p_{N_2})_L = 7,0 \cdot 0,99 = 6,93 \text{ атм}; \quad (p_{H_2})_L = 7,0 \cdot 0,01 = 0,07 \text{ атм}.$$

4. Определяем удельную проницаемость водорода через мембрану на входе в напорный канал аппарата и выходе из него по формулам (12), (14) с учетом данных, приведенных в [19, фиг. 3.21]:

$$\Lambda_{\text{H}_2-\text{Pd}}(T=800\text{ K}) \approx 1,025 \cdot 10^{-3} \frac{\text{нсм}^3}{\text{с}} \cdot \frac{\text{см}}{\text{см}^2 \cdot (\text{атм})^{1/2}};$$

$$\begin{aligned} (\bar{q}_{\text{уд}})_F &= \left[\frac{q}{S} \right]_F \approx \Lambda_{\text{H}_2-\text{Pd}}(T=800\text{ K}) \frac{\sqrt{(p_{\text{H}_2})_F}}{\delta_{\text{м}}} \approx 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sqrt{0,7}}{0,01} \approx \\ &\approx 8,576 \cdot 10^{-2} \frac{\text{нсм}^3 / \text{с}}{\text{см}^2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\bar{q}_{\text{уд}})_L &= \left[\frac{q}{S} \right]_L \approx \Lambda_{\text{H}_2-\text{Pd}}(T=800\text{ K}) \frac{\sqrt{(p_{\text{H}_2})_L}}{\delta_{\text{м}}} \approx 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sqrt{0,07}}{0,01} \approx \\ &\approx 2,712 \cdot 10^{-2} \frac{\text{нсм}^3 / \text{с}}{\text{см}^2}. \end{aligned}$$

5. Находим среднее логарифмическое значение удельной проницаемости водорода через мембрану аппарата:

$$\bar{q}_{\text{уд}} \approx \frac{(8,576 - 2,712) \cdot 10^{-2}}{\ln(8,576 / 2,712)} \approx 5,093 \cdot 10^{-2} \frac{\text{нсм}^3 / \text{с}}{\text{см}^2} \approx 1,834 \cdot 10^{-1} \frac{\text{нДм}^3 / \text{ч}}{\text{см}^2}.$$

6. Рассчитываем необходимую площадь поверхности мембраны:

$$S \approx \frac{1}{\bar{q}_{\text{уд}}} \left[(Q_{\text{H}_2})_F - (Q_{\text{H}_2})_L \right] \approx \frac{1}{0,1834} (20 - 1,82) \approx 99,13 \text{ см}^2.$$

7. Конструктивные особенности:

- мембрана выполнена в виде тонкостенной трубки диаметром $d_{\text{тр}} = 2,5 \text{ мм}$ и толщиной $\delta_{\text{м}} = 0,1 \text{ мм}$;

- удаление водорода из дренажного канала аппарата осуществляется с помощью нейтрального «смывочного» газа;

- скорость газовой фазы в аппарате следует выбирать из следующего условия: процесс массообмена на поверхности мембраны лимитируется диффузией водорода через мембрану.

Расчеты необходимой площади поверхности мембраны, представленные в [22], дают расхождение с полученным в рассматриваемой задаче значением до ~50 %. Расхождение результатов расчета по данным указанных авторов также значительно и составляет около 40 %.

Выполненный расчет площади необходимой поверхности мембраны носит характер предварительного расчета, который применяется для быстрой оценки целесообразности использования рассмотренного метода удаления водорода из газовых смесей. Для более точного расчета требуются дополнительные экспериментальные данные. Углубленное изучение данного метода удаления водорода из газовых смесей с учетом реальных факторов, оказывающих влияние на процесс диффузии водорода через палладиевую мембрану, проводилось в Институте азотной промышленности.

Задача 5. Сделать расчет аппарата для выделения кислорода из воздуха с помощью твердоэлектrolитной ячейки.

Рассчитать генератор кислорода на базе твердоэлектrolитной ячейки по экспериментальной зависимости электрической проводимости твердоэлектrolитной мембраны от обратного значения температуры. Площадь поверхности мембраны $S \approx 6,3 \text{ см}^2$, толщина мембраны $\delta \approx 0,8 \text{ мм}$, рабочая температура $t \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$, давление воздуха, поступающего в ТЭЯ, $p_{\text{возд}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ давление кислорода, выходящего из ТЭЯ, $p_{\text{O}_2} \equiv p_1 = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Принципиальная схема установки показана на рис. 15. Твердоэлектrolитная мембрана с электродами размещается в нагревательном элементе. На электроды ячейки подается напряжение от стабилизатора напряжения. На электроды нагревательного элемента через регулятор напряжения подается переменное напряжение. Кислород выходит в атмосферу через расходомер. Часть выходящего кислорода через дроссель поступает в газоанализатор.

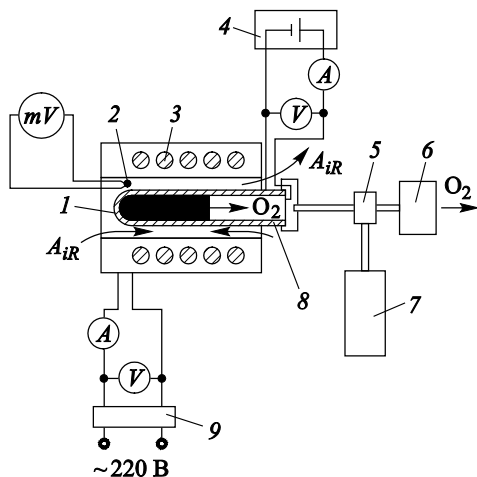


Рис. 15. Схема генератора кислорода на базе ТЭЯ:

1 — электрод; 2 — термопара; 3 — нагревательный элемент; 4 — стабилизатор напряжения; 5 — делитель потока; 6 — расходомер; 7 — газоанализатор; 8 — твердоэлектролитная мембрана; 9 — источник переменного напряжения

Зависимость электрической проводимости твердоэлектролитной мембраны от обратной температуры хорошо аппроксимируется линейной функцией:

$$\ln(\chi) \approx -7,278(1000 / T) + 1,521, \quad (65)$$

где χ — электрическая проводимость мембраны, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Согласно формуле (65) при температуре $t \approx 750$ °C ($T = 1023$ K) $\chi \approx 3,7225 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\rho = \chi^{-1} \approx 268,6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см}^{-1}$.

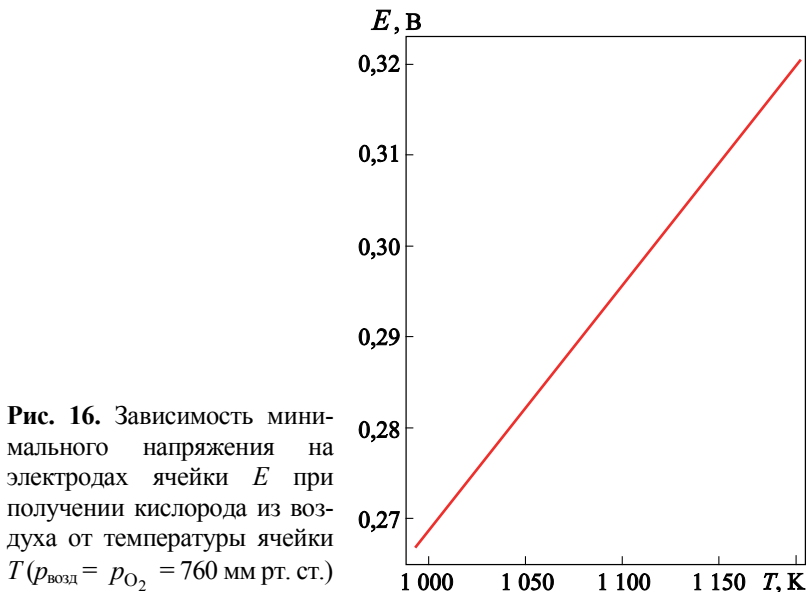
При получении кислорода из воздуха с помощью ТЭЯ осуществляется его перенос из зоны с меньшим парциальным давлением кислорода в зону с более высоким давлением. Поэтому необходимо на электродах ТЭЯ поддерживать напряжение ΔU , В, $\Delta U > E$.

Значение E с учетом (24) определяется по следующей формуле:

$$E \approx \frac{1}{4F_{\Phi}} RT \ln \left\{ \frac{p_{\text{O}_2}}{0,21 p_{\text{возд}}} \right\}, \quad (66)$$

где $F_{\Phi} = 96\,500$ кл/ моль; $R = 8,314$ Дж / (моль · К).

Рассчитанная по формуле (66) зависимость $E(T)$ при заданных значениях давления воздуха и кислорода показана на рис. 16.



Реальное рабочее напряжение ΔU определяется по току, обраванному ионами кислорода, перетекающими через твердо-электролитную мембрану при заданном расходе продуктового кислорода.

Порядок расчета генератора кислорода

1. По заданному расходу продуктового кислорода q , см³/мин, определяем необходимый ток через твердоэлектролитную мембрану:

$$I = \frac{10^{-3}}{60} \frac{\mu_{\text{O}_2}}{22,4} F_{\Phi} \frac{1}{(A/z)} q. \quad (67)$$

2. Находим необходимое напряжение на электродах твердо-электролитной мембраны:

$$\Delta U = \{I(q)R(T)\} + E(T) = \left\{ I(q) \left[\frac{1}{\chi(T)} \frac{\delta}{S} \right] \right\} + E(T). \quad (68)$$

3. Рассчитываем значение мощности на электродах твердо-электролитной мембраны по формуле

$$N(q, T) = I(q) \Delta U(q, T). \quad (69)$$

Результаты расчета для трех значений температур представлены в табличной (табл. 6, 7) и графической (рис. 17) формах.

Таблица 6

**Параметры твердоэлектrolитной мембраны
в зависимости от температуры**

№ п/п	T, К	R, Ом	$\chi \cdot 10^{-3}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$
1	993	4,2293	3,0025	333,05
2	1023	3,4113	3,7225	268,64
3	1043	2,9763	4,2666	234,38
4	1093	2,1629	5,8710	170,33
5	1143	1,6164	7,8562	127,29
6	1193	1,2377	1,0259	97,47

Таблица 7

**Зависимость тока, проходящего через ТЭЯ,
от расхода продуктового кислорода**

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$q, \text{см}^3/\text{мин}$	0,5	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
$I, \text{мА}$	143,6	215,4	287,2	359,0	430,8	502,6	574,4	718,0	861,6	1005,2	1148,8

По представленным результатам легко определить удельные характеристики генератора, отнесенные к единице расхода получаемого кислорода.

Более подробную информацию об экспериментальном стенде и его возможностях можно найти в работе А.М. Архарова, Б.К. Зуева «Энергетическая эффективность получения кислорода из воздуха с помощью твердоэлектrolитных мембран» (Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998, спец. выпуск «Криогенная и холодильная техника», с. 174–181).

Зависимости электрической проводимости от обратной температуры для ряда других материалов обладающих кислородионной проводимостью приведены в [15].

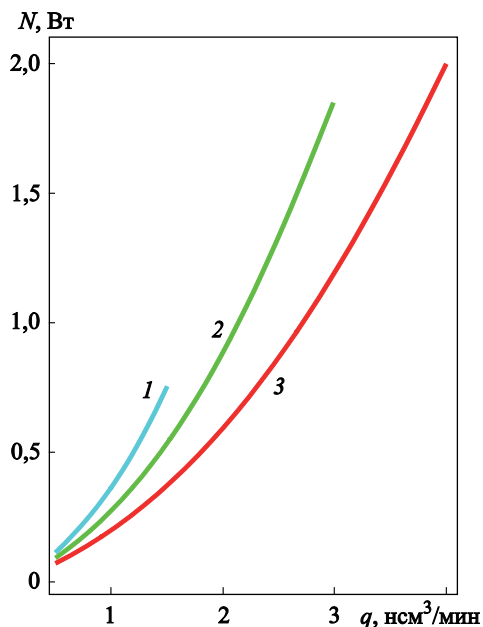


Рис. 17. Зависимость мощности N на электродах ТЭЯ от расхода кислорода q при различной температуре, °С:
1 — 750; 2 — 820; 3 — 920

Задача 6. Определить необходимое число диффузионных ячеек для разделения бинарной смеси изотопов неона ^{20}Ne и ^{22}Ne по методу Герца (1932).

В 1932 г. Нобелевский лауреат по физике (1926) Л.Г. Герц опубликовал работу, в которой предложил осуществлять процесс разделения смеси газов с близкими значениями молярных масс на каскаде диффузионных ячеек.

Учитывая допущение Льюиса о том, что относительная летучесть при постоянном давлении разделяемой смеси постоянна, т. е. $\alpha = \text{const}$ при $p_{\text{см}} = \text{const}$, применительно к коэффициенту разделения K_p для каскада из n диффузионных ячеек имеем:

$$n \approx \frac{1}{\ln(K_p)} \ln \left(\frac{y_k}{1 - y_k} \frac{1 - y_n}{y_n} \right), \quad (70)$$

где y_n, y_k — молярные доли изотопа ^{22}Ne соответственно на входе в каскад диффузионных ячеек и выходе из него; n — число диффузионных ячеек (число ступеней контакта).

Известна эмпирическая зависимость для оценки коэффициента разделения бинарной смеси методом диффузии:

$$K_p \cong \sqrt{\frac{M_T}{M_L}}, \quad (71)$$

где M_T , M_L — молярная масса тяжелого и легкого компонентов соответственно.

Для рассматриваемой изотопной смеси $K_p \approx 1,0488$.

Результаты расчета зависимости необходимого числа диффузионных ячеек (ступеней контакта) от чистоты получаемого ^{22}Ne представлены на рис. 18.

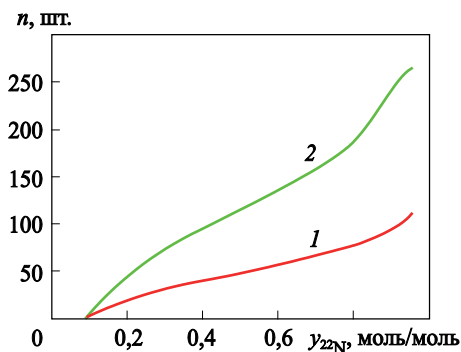


Рис. 18. Число диффузионных ячеек при разделении смеси изотопов ^{20}Ne — ^{22}Ne при различных значениях коэффициента разделения K_p :

1 — 1,0488; 2 — 1,0200

Контрольные вопросы

1. Что такое твердоэлектролитная ячейка? Что такое кислородная проводимость?
2. Как рассчитать коэффициент диффузии в многокомпонентной смеси?
3. Какие бинарные смеси газов можно разделить за счет диффузии одного из компонентов через стекло и палладий?

2. РАСЧЕТ АДсорбЦИОННЫХ АППАРАТОВ И УСТАНОВОК РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

2.1. Общие положения разделения и очистки газов методом адсорбции

Адсорбция — поглощение веществ, входящих в состав одной фазы, веществом другой фазы, обычно более плотной.

Поглощаемое вещество, находящееся в газовой или жидкой фазе, называют *адсорбтивом*, а после перехода в адсорбированное состояние — *адсорбатом*. Вещество, на поверхности или в объеме которого произошло концентрирование поглощаемого вещества, называют *адсорбентом*.

Физическая сорбция, или адсорбция, не сопровождается образованием новых химических соединений и обусловлена физическими силами взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Адсорбция — процесс, полностью обратимый. Обратный процесс, т. е. удаление молекул адсорбата из адсорбента, называют *десорбцией*. В подавляющем большинстве случаев адсорбция — процесс экзотермический, выделяющаяся при этом теплота называется теплотой адсорбции; в некоторых случаях, например, при адсорбции на полимерах, процесс адсорбции является эндотермическим.

Все адсорбенты, природные и синтезированные, подразделяют на непористые и пористые. В промышленной технологии разделения газовых смесей главным образом используют пористые адсорбенты с эффективным радиусом пор менее 100 нм. На поверхности мезопор (размер 1,8...100 нм, удельная поверхность 10...600 м²/г) происходит как мономолекулярная, так и полимолекулярная адсорбция, завершающаяся объемным заполнением пор по механизму капиллярной конденсации.

В микропорах (размер менее 1,5...1,6 нм, удельный объем 0,1...0,8 см³/г) происходит их объемное заполнение. Более крупные поры (макропоры) играют главным образом транспортную роль.

К пористым адсорбентам относят активные угли, силикагели, алюмогели и гидратированные алюмосиликаты (цеолиты); именно пористые адсорбенты наиболее широко используются в различных технологических процессах очистки и разделения газов и жидкостей. Промышленные адсорбенты выпускают, главным образом, в гранулированном виде с размером гранул 0,5...5 мм (сферической, цилиндрической и произвольной формы). Для специальных задач выпускают адсорбенты в виде углеродных тканей, различных поверхностей с напыленным мелкодисперсным адсорбентом, спеченного адсорбента с металлической пудрой, полимерных пластин и волокон, в пористую структуру которых импрегнирован адсорбент и др. Более подробную характеристику промышленных адсорбентов можно найти в монографиях [2, 6–9, 11, 26, 30]. Масса адсорбата m , поглощенная единицей массы адсорбента M_c , в произвольный момент времени называется величиной адсорбции, $a = (m/M_c)$. Адсорбция является функцией параметров процесса — давления p , температуры T и времени τ .

Равновесная адсорбция. К моменту установления термодинамического равновесия адсорбционной системы (*адсорбтив-адсорбат-адсорбент*) при $\tau \rightarrow \infty$ адсорбцию a называют равновесной адсорбцией (или статической емкостью адсорбента).

Зависимость между равновесной адсорбцией a , давлением адсорбтива p (или концентрацией c) и температурой T называют термическим уравнением адсорбции:

$$F(a, p, T) = 0. \quad (72)$$

В частных случаях для адсорбции чистого вещества и постоянном значении T , p или a имеем следующие термические уравнения:

- изотерма адсорбции: $F(a, p)_{T=\text{const}} = 0$;
- изобара адсорбции: $F(a, T)_{p=\text{const}} = 0$;
- изостера адсорбции: $F(p, T)_{a=\text{const}} = 0$.

Состояние смеси (газа или жидкости) кроме давления и температуры определяется ее составом. Поэтому в случае адсорбции смесей статическая емкость адсорбента по каждому компоненту является функцией давления смеси, ее температуры и состава. Для n -компонентной системы равновесная адсорбция смеси описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} F_1(a_1, T, p_1, p_2, \dots, p_n) &= 0; \\ F_2(a_2, T, p_1, p_2, \dots, p_n) &= 0; \\ &\vdots \\ F_n(a_n, T, p_1, p_2, \dots, p_n) &= 0. \end{aligned} \tag{73}$$

Надежных теоретических методов расчета изотерм адсорбции индивидуальных компонентов на *реальных* адсорбентах без привлечения экспериментальной информации нет. Известные теории позволяют лишь по известной изотерме стандартного вещества (обычно бензол или азот) определить структурные характеристики адсорбента и по ним выполнить расчет другой изотермы. Поэтому до настоящего времени основным источником информации по равновесию адсорбционной системы являются экспериментально измеренные изотермы адсорбции. Это связано с тем, что экспериментально намного легче измерить изотерму адсорбции, чем изобару или изостеру.

Следует различать изотермы абсолютной и избыточной адсорбции. Под абсолютной адсорбцией понимают общее количество вещества, содержащегося в микропористой структуре единичного объема адсорбента. Избыточная адсорбция рассматривается как превышение поглощенного адсорбентом компонента над его количеством в какой-либо произвольно выбранной системе сравнения, например, содержанием этого вещества в микропористой структуре адсорбента при температуре и давлении газовой фазы над адсорбентом.

Таким образом, при определении избыточной адсорбции сравнивают содержание компонента в адсорбенте при наличии сил адсорбционного взаимодействия и при их отсутствии. Соот-

ношение между абсолютной a и избыточной Γ адсорбцией определяется так:

$$a \approx \Gamma + W \rho_g \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_g}, \quad (74)$$

где W — объем системы сравнения, $\text{дм}^3 / \text{кг}_{\text{сорб}}$; ρ_g — плотность адсорбтива в системе сравнения, $\text{кг} / \text{дм}^3$; μ_g — молярная масса адсорбтива, кг/кмоль .

Понятие избыточной адсорбции связано с методами экспериментального измерения изотерм адсорбции. При измерении изотерм адсорбции из общего количества газа, поданного в адсорбционный аппарат, вычитают количество адсорбтива содержащегося в мертвом объеме адсорбера $V_{\text{м.о.}}$. Для определения мертвого объема слоя и пор гранулы адсорбента используют инертный (несорбирующийся) по отношению к адсорбенту газ, при этом объем вычисляют по уравнению состояния идеального газа. Как следует из (74) в области малых давлений значения избыточной и абсолютной адсорбции практически совпадают. С увеличением давления газовой фазы значение избыточной адсорбции будет сначала возрастать, затем достигнет максимума и начнет уменьшаться. Напротив, изотерма абсолютной адсорбции будет во всем интервале давлений только возрастать.

Несмотря на то что экспериментально измеряют изотерму избыточной адсорбции, практически все теории равновесной адсорбции используют величину абсолютной адсорбции. В уравнении (74) заложена неопределенность, связанная с произвольным выбором W ; часто при вычислении a значение W принимают равным объему микропор гранулы адсорбента W_0 .

Для инженерных расчетов процессов разделения и очистки смесей при использовании современной вычислительной техники на первый план выступает вопрос получения термического уравнения адсорбции (72), аппроксимированного алгебраической функцией произвольного вида. Поэтому использование уравнений различных равновесных теорий адсорбции может быть весьма полезно при отсутствии достаточного объема экспериментальной информации. Например, теория объемного заполнения

микропор (ТОЗМ), с одной стороны, по структурным константам адсорбента, парохорам и давлению насыщенного пара (при $T \leq T_{\text{кр}}$) или критическим параметрам (при $T \geq T_{\text{кр}}$) адсорбтива позволяет по известной изотерме стандартного вещества построить изотермы для нового компонента, с другой — по структурным константам адсорбента прогнозировать эффективность использования того или иного адсорбента в технологическом процессе разделения и очистки газовых смесей.

Большой практический интерес представляет уравнение (64), выраженное в виде $F(p, T)_{a=\text{const}} = 0$. Изостеры абсолютной адсорбции линейны в широкой области температур и давлений в координатах $\ln p - (1/T)$, поэтому, имея семейство изостер, легко получить изотерму адсорбции при требуемой температуре. Кроме того, тангенс угла наклона изостеры адсорбции в координатах $\ln p - (1/T)$ позволяет легко определить дифференциальную теплоту адсорбции по (74).

Для построения математической модели динамического процесса разделения и очистки газовых смесей важна лишь алгебраическая функция, аппроксимирующая изотерму адсорбции. Наиболее распространенными и удобными являются аппроксимации изотерм адсорбции индивидуальных веществ уравнениями вида

$$a \approx Kp; \quad (75)$$

$$a \approx A \frac{Bp}{1 + Bp}, \quad (76)$$

где K , A , B — константы, зависящие от температуры и химической природы компонентов системы адсорбент — адсорбат.

Из рис. 19 следует, что процесс создания расчетного аппарата (модели) адсорбционного равновесия достаточно сложен и требует введения ряда допущений. Поэтому на практике часто непосредственно измеряют изотермы адсорбции при заданной температуре процесса и используют их для расчета самого процесса.

Далее рассмотрены простейшие методы расчета адсорбционного равновесия бинарных газовых смесей и адсорбента.

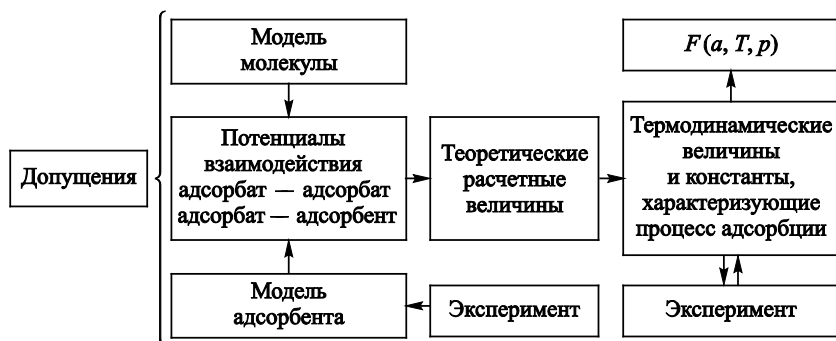


Рис. 19. Схема процедуры расчета адсорбционного равновесия

Процессы очистки и разделения газов подразумевают наличие в адсорбтиве как минимум двух компонентов. Экспериментальное изучение адсорбции даже бинарных смесей чрезвычайно трудоемко, сложно и требует больших финансовых затрат, поэтому в большинстве случаев используют расчетные методы. Известно много теоретических и полуэмпирических подходов для расчета адсорбционного равновесия бинарных смесей (Маркгем и Бентон, 1932; Льюис, 1950; Басмаджан, 1960; Беринг — Серпинский — Суринова, 1963; Майерс — Праусниц, 1965; Ривен, 1971; Ли, 1973; Ситарский, 1975; Толмачев, 1976; Беринг — Серпинский — Якубов, 1978, и др.).

Разделение смеси газов при равновесных условиях возможно, если адсорбент избирательно поглощает один из компонентов смеси. Равновесное содержание компонентов адсорбата характеризует коэффициент разделения K_p [2]:

$$K_p = \frac{y_1}{y_2} \bigg/ \frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{1 - y_1} \bigg/ \frac{x_1}{1 - x_1}, \quad (77)$$

где $K_p \equiv K_p(y_1, p_{\text{см}}, T)$ — коэффициент разделения; y_1, y_2 — молярные доли менее и более адсорбирующихся компонентов адсорбтива; x_1, x_2 — молярные доли компонентов адсорбата.

Для большинства изученных систем коэффициент разделения имеет линейную зависимость от обратной температуры в координатах $\ln p$ — $1/T$ [1, 2].

Для расчета адсорбции бинарной смеси газов на реальных адсорбентах в ряде случаев можно получить удовлетворительное приближение, используя изотермы адсорбции индивидуальных компонентов совместно с уравнением Льюиса:

$$\frac{a_1}{a_1^0(p_{\text{см}})} + \frac{a_2}{a_2^0(p_{\text{см}})} = 1, \quad (78)$$

где $a_1^0(p_{\text{см}})$, $a_2^0(p_{\text{см}})$ — соответственно адсорбция «чистых» компонентов 1 и 2; a_1 , a_2 — парциальные адсорбции компонентов 1 и 2.

Теплота адсорбции. Межмолекулярные взаимодействия (адсорбат — адсорбент) в адсорбционной системе отражает теплота адсорбции, которая может оказывать заметное влияние на процесс адсорбции и технологию. Значение теплоты адсорбции (десорбции) обычно в 1,5–2 раза превышает теплоту конденсации. Для некоторых адсорбционных систем теплота адсорбции достигает 30...40 кДж/моль. Такие значения теплоты адсорбции необходимо учитывать в общем тепловом балансе технологического процесса.

Различают две группы теплот адсорбции, связанные с методом их определения:

1) теплоты, получаемые из равновесных данных, например, изотерм адсорбции по уравнению фазового равновесия Клапейрона — Клаузиуса;

2) теплоты калориметрические, измеряемые в неравновесном адсорбционно-калориметрическом опыте.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением равновесной изостерической теплоты, которую разделяют на интегральную и дифференциальную теплоту адсорбции:

$$q_{\text{инт}} \equiv \int_a^o \frac{\partial q_{st}(a)}{\partial a} da; \quad (79)$$

$$q_{\text{диф}} \equiv (q_{st})_{a=\text{const}}. \quad (80)$$

В общем виде уравнение для вычисления дифференциальной теплоты адсорбции имеет вид

$$q_{st} = -R_y z \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_a \left(1 - \frac{v_a}{v_g} \right). \quad (81)$$

На практике, при относительно невысоком давлении адсорбтива, часто ограничиваются приближенным уравнением ($v_g \gg v_a$ и $z \approx 1$):

$$q_{st} \approx -R_y \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_a, \quad (82)$$

где z — коэффициент сжимаемости адсорбтива; v_a, v_g — соответственно молярные объемы адсорбата и адсорбтива.

Кинетика и динамика адсорбции. Для количественного описания процесса динамики адсорбции обычно используют феноменологический метод. Метод реализуется путем составления системы дифференциальных уравнений, которые учитывают материальный и тепловой балансы тепломассообменных процессов и их кинетику. При составлении системы уравнений принимаются допущения, упрощающие картину процесса. Однако, адекватное количественное решение реальной задачи невозможно без привлечения первичной экспериментальной информации при любых упрощающих допущениях. Как правило, основными допущениями являются:

- процесс динамики адсорбции — непрерывный процесс;
- движение потока осуществляется в одном направлении (по координате x);
- слой адсорбента рассматривается как проницаемая для газа (жидкости) фаза, в которой существует некоторое распределение поглощенного вещества по каждому компоненту $a_i = a_i(x, \tau)$ по координате x в направлении движения газа и времени τ ;
- в газовой фазе при ее движении по слою адсорбента устанавливается распределение плотности компонентов: $\rho_i = \rho_i(x, \tau)$;
- гидравлическое сопротивление слоя адсорбента пренебрежимо мало.

В качестве первичной информации используют изотермы адсорбции и кинетические кривые, по которым рассчитывают коэффициенты массопереноса. Основной задачей динамики адсорбции является нахождение функций $a_i = a_i(x, \tau)$ и $\rho_i = \rho_i(x, \tau)$ путем решения системы дифференциальных уравнений при заданных граничных и начальных условиях. При решении многих инженерных проблем основная задача динамики адсорбции сводится к нахождению функции вида: $\rho_i = \rho_i(x = L, \tau)$. Зависимость $\rho_i(\tau)_{x=L}$ называют выходной кривой. Максимально допустимое значение $\rho_{\text{доп}}$, которое задают согласно условиям поставленной задачи, называют проскоковой концентрацией. Время $\tau_{\text{з.д}}$, соответствующее $\rho_{\text{доп}}$, называют временем защитного действия слоя адсорбента.

В общем случае система состоит из дифференциальных уравнений: материального и теплового балансов, скорости массопередачи из потока газа в гранулы адсорбента, условий равновесия между адсорбтивом и адсорбатом и уравнения состояния газовой фазы.

Уравнение материального баланса:

$$\rho_{\text{нас}} \frac{\partial a_i}{\partial \tau} + \epsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i} + \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i} \frac{\partial (w \rho_i)}{\partial x} = D_{\text{пр}} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i}, \quad (83)$$

где $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность адсорбента, кг / дм³_{сл}; ρ_i — текущее значение плотности компонента i в адсорбтиве, кг / дм³; ϵ — порозность слоя адсорбента, дм³ / дм³_{сл}; w — фиктивная скорость газовой фазы, дм³ / (дм²_{сл} · с); $D_{\text{пр}}$ — коэффициент продольного переноса, дм³ / (дм · с); τ — текущее значение времени, с; a_i — текущее значение парциальной адсорбции компонента i , ндм³ / кг_{сл}; μ_i — молярная масса компонента i , г / моль.

Различают фиктивную и истинную скорости адсорбтива в слое адсорбента. Фиктивная скорость (w) — объемный расход адсорбтива, поступающего в слой адсорбента при нормальных давлении ($p_{н.у}$) и температуре ($T_{н.у}$), отнесенный к поперечному сечению этого слоя адсорбента. Истинная скорость ($w_{ист}$) — линейная скорость адсорбтива в свободном объеме слоя адсорбента при рабочих условиях (давлении p и температуре T).

В (83) принято допущение: продольный перенос за счет термической диффузии пренебрежимо мал. В области преобладания внешней массопередачи, как правило, продольная диффузия не оказывает существенного влияния, поэтому членом $D_{пр} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2}$ можно пренебречь.

В случае адсорбции многокомпонентных смесей необходимо записать уравнение вида (83) для каждого компонента.

Уравнение теплового баланса для адиабатического процесса:

$$\begin{aligned} \rho_{нас} \frac{\partial C_{pa} T_a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial (C_{pg} \rho_g T_g)}{\partial \tau} + \rho_{нас} \frac{10^{-3}}{22,4} \frac{\partial (q_{st} a_{см} \mu_{см})}{\partial \tau} + \\ + \frac{\partial}{\partial x} (w \rho_g C_{pg} T_g) \approx 0, \end{aligned} \quad (84)$$

где C_{pa}, C_{pg} — теплоемкости адсорбента и газа, Дж / (кг_{сл} · К) и Дж / (кг · К); T_a, T_g — температуры адсорбента и газа, К; q_{st} — изостерическая теплота адсорбции, кДж / моль; $a_{см} = a_{см}(x, \tau)$ — текущее значение адсорбции компонентов адсорбтива, ндм³ / кг_{сл}.

В инженерных расчетах принимают следующие допущения:

- термическое сопротивление в грануле адсорбента пренебрежимо мало;
- конвективный перенос теплоты по слою (по координате x) пренебрежимо мал;
- теплоемкость адсорбента не зависит от температуры, $C_{pa} = \text{const}$.

В этом случае (84) упрощается и имеет вид

$$C_{pa} \frac{\partial T_a}{\partial \tau} + \alpha_{a-g} (T_a - T_g) \frac{f_{уд}}{\rho_{нас}} = \frac{10^{-3}}{22,4} q_{st} \frac{\partial a}{\partial \tau}, \quad (85)$$

где α_{a-g} — коэффициент теплоотдачи от адсорбента к газу (адсорбтиву), Дж / (дм²_{s-a} · с · К); $f_{уд}$ — удельная поверхность адсорбента, дм²_{s-a} / дм³_{сл}.

Уравнение кинетики адсорбции. *Внешняя массопередача.* Если скорость поглощения адсорбтива слоем адсорбента полностью определяется внешней массопередачей [2, 11, 18] (массопередача из ядра потока газовой фазы к поверхности адсорбента), то уравнение кинетики адсорбции принимают в виде

$$\rho_{нас} \frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx (\beta_{gi} f_{уд}) (\rho_i - \rho_i^*) \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i}, \quad (86)$$

где β_{gi} — коэффициент внешней массотдачи из потока адсорбтива к поверхности адсорбента, дм³ / (дм²_{алс} · с); ρ_i^* — текущее значение плотности компонента i в адсорбтиве, равновесное с текущим значением адсорбции a_i , кг / дм³.

В этом случае принимают: $\beta_{ai} \gg (\beta_{gi} f_{уд})$, $\beta_{gi} = \text{const}$, это допущение означает: скорость процесса массопередачи полностью определяется значением коэффициента β_{gi} (β_{ai} — коэффициент массопроводности в грануле адсорбента).

Коэффициент массоотдачи β_{gi} в инженерных расчетах находят по эмпирическому уравнению

$$\text{Nu}_d = A \text{Re}^n (\text{Pr}_d)^m, \quad (87)$$

где Nu_d , Pr_d — соответственно диффузионные числа Нуссельта и Прандтля; Re — число Рейнольдса; A , m , n — коэффициенты.

Внутренняя массопередача. Если скорость поглощения адсорбтива слоем адсорбента полностью определяется массопроводностью внутри гранул адсорбента (массопередачей внутри

гранулы адсорбента), то приближенное уравнение кинетики адсорбции имеет вид

$$\frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx \beta_{ai}(a_i^* - a_i) \frac{1}{\rho_{\text{нас}}} + \left(1 - \frac{\pi}{15}\right)^2 \frac{da_i^*}{d\tau}, \quad (88)$$

где β_{ai} — коэффициент массопроводности (внутренней массопередачи) внутри гранулы адсорбента $\text{ндм}^3 / (\text{дм}^3_{\text{сл}} \cdot \text{с})$; a_i^* — равновесная адсорбция компонента i на поверхности гранулы адсорбента, соответствующая текущему значению плотности ρ_i в газовой фазе.

В инженерных расчетах (88), как правило, упрощают еще больше:

$$\frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx \beta_{ai}(a_i^* - a_i) \frac{1}{\rho_{\text{нас}}}. \quad (89)$$

В (88), (89) принято допущение $(\beta_{gi} f_{\text{уд}}) \gg \beta_{ai}$, $\beta_{ai} = \text{const}$. Коэффициент внутренней массопередачи β_{ai} ориентировочно можно рассчитать по уравнениям (94, 95).

Более точно коэффициент β_{ai} определяют по кинетическим кривым с помощью метода статистических моментов [25].

Смешанная массопередача. Для расчета скорости массопередачи при соизмеримых значениях $(\beta_{gi} f_{\text{уд}})$ и β_{ai} используют приближенное уравнение

$$\rho_{\text{нас}} \frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx \beta_3 (\rho_i^* - \bar{\rho}(a)_i) \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i} \epsilon, \quad (90)$$

где β_3 ориентировочно определяют по (91) (при $\beta_{ai} = \text{const}$, $\beta_{gi} = \text{const}$, $D_{\text{пр}} = \text{const}$);

$$\frac{1}{\beta_3} \approx \frac{1}{(\beta_{gi} f_{\text{уд}})} + \frac{1}{\beta_{ai}} + \frac{(w_{\text{ист}})^2}{D_{\text{пр}}}; \quad (91)$$

$$D_{\text{пр}} \approx 0,5 w_{\text{ист}} d_{\text{гр}}^{\text{ЭКВ}},$$

где $d_{\text{гр}}^{\text{экв}}$ — эквивалентный диаметр гранулы, дм; $\bar{\rho}(a)_i$ — усредненное значение плотности адсорбата в момент времени τ , кг/дм³; $D_{\text{пр}}$ — коэффициент продольной диффузии, ндм³ / (дм·с).

Учитывая зависимость коэффициента массопередачи β_{ai} от заполнения при смешанном массопереносе ($\beta_{ai} \neq \text{const}$), эффективный коэффициент β_3 определяют:

$$\beta_{ai} = \beta_{\infty i} \frac{\partial a_i}{\partial \rho_i^*}, \quad (92)$$

$$\frac{1}{\beta_3} \approx \frac{1}{(\beta_{gi} f_{\text{уд}})} + \frac{1}{\beta_{\infty i} \frac{\partial a_i}{\partial \rho_i^*}}. \quad (93)$$

Коэффициент $\beta_{\infty i}$ рассчитывают по коэффициенту β_{ai} , определяемому из выходной кривой. Данный метод определения β_3 изложен в работе [25].

Для приближенной оценки значения коэффициента массопроводности гранулы адсорбента (внутренней массопередачи) используют соотношения, приведенные, например в [2, 11]:

$$\beta_{ai} \approx \frac{4\pi^2 D_e}{(d_{\text{экв}})^2}, \quad (94)$$

$$D_e \approx \frac{K_{\phi} r^2}{(\pi^2 \tau_{0,5})}, \quad (95)$$

где D_e — коэффициент эффективной диффузии, дм³ / (дм·с); K_{ϕ} — коэффициент формы гранулы (для сферической гранулы $K_{\phi} = 0,308$; r — радиус гранулы, дм; $d_{\text{экв}}$ — эквивалентный диаметр гранулы, дм; $\tau_{0,5}$ — время полуотработки гранулы адсорбента, определяемое по экспериментальной кинетической кривой $a = a(\tau)_p$ при $p = \text{const}$, с.

Уравнение изотермы адсорбции. В качестве уравнения изотермы адсорбции (абсолютной) принимают произвольную алгебраическую функцию с одной, двумя или тремя константами, адекватно описывающую экспериментальную изотерму адсорбции. Для этой цели наиболее часто используют функции вида (75) или (76).

Уравнение состояния газовой фазы. Уравнение состояния газовой фазы необходимо учитывать в составе системы дифференциальных уравнений, моделирующих процесс адсорбции, лишь в случае когда в уравнении (80) $w \neq \text{const}$. Непостоянство скорости газового потока характерно при адсорбции смеси газов с соизмеримыми парциальными плотностями поглощаемых слоев адсорбента компонентов. При малом значении гидравлического сопротивления слоя адсорбента, давление в нем не будет зависеть от координаты x , но может зависеть от времени τ ($p = p(\tau)$). В области относительно невысоких значений давления смеси газовой фазы, как правило, принимают уравнение состояния идеального газа:

$$p(\tau) = R_y T \sum \frac{\rho_i(x, \tau)}{\mu_i}. \quad (96)$$

Решение системы дифференциальных уравнений (83)–(96). Решение этой системы уравнений выполняется исключительно численными методами. Приближенное аналитическое решение системы уравнений получено лишь при упрощающих допущениях. Пионерские работы в этом направлении были выполнены А.А. Жуховицким, Я.Л. Забежинским, А.Н. Тихоновым в 1945–1946 гг.

В указанных работах были приняты следующие допущения:

- смесь газов состоит из двух компонентов, при этом $y_1 \gg y_2$ (y_1 и y_2 — объемные доли компонентов). Компонент 1 является газом-носителем. Скорость адсорбтива в слое адсорбента постоянная: $w \equiv \text{const}$;
- изотерма адсорбции соответствует уравнению (75) (вариант 1, (100)) или (76) (вариант 2, (98));

- скорость процесса массопередачи имеет конечное значение, при этом $\beta_{g2} f_{уд} \ll \beta_{a2}$;

- давление компонентов газовой смеси на входе в слой адсорбента постоянно: $p_1 = \text{const}$, $p_2 = \text{const}$. Процесс адсорбции происходит при постоянной температуре: $T = \text{const}$;

- для компонентов смеси справедливо уравнение состояния идеального газа.

Решение имеет вид

$$\sqrt{\tau_{з.д}} \approx \sqrt{\frac{L}{w}} K - b \sqrt{\frac{K}{\beta_{g2} f_{уд}}}; \quad (97)$$

$$\tau_{з.д} \approx K_{пр} \frac{a_2^0(p_{см} y_2)}{w \rho_{2н}} \times \\ \times \left\{ L - \frac{w}{(\beta_{g2} f_{уд})} \left[m \ln \left(\frac{\rho_{2н}}{\rho_{2к}} - 1 \right) + \ln \left(\frac{\rho_{2н}}{\rho_{2к}} \right) - 1 \right] \right\}, \quad (98)$$

где $K_{пр}$ — коэффициент приведения единиц измерения физических величин входящих в (101), $K_{пр} = \rho_{нас} \frac{1000 \mu_2}{22,4}$; m — коэффициент, определяемый по изотерме адсорбции поглощаемого компонента, $m = (\rho_{2н})_{0,5} / (\rho_{2н})$, $((\rho_{2н})_{0,5}$ — плотность соответствующая адсорбции, равной половине равновесного значения); b — коэффициент, определяемый через функцию Гаусса, $b \left(\frac{\rho_{2к}}{\rho_{2н}} \right)$.

В 1982 г. коллектив ученых ЛТИ им. Ленсовета опубликовал работу, в которой приведено аналитическое решение задачи поглощения одного из компонентов бинарной смеси газов с соизмеримыми объемными долями ($w \neq \text{const}$) при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Задача была решена для трех случаев массообмена:

1) $T = \text{const}$; $w \neq \text{const}$; $\beta_{ai} \gg (\beta_{gi} f_{\text{уд}})$;

2) $T = \text{const}$; $w \neq \text{const}$; $\beta_{ai} \ll (\beta_{gi} f_{\text{уд}})$;

3) $T = \text{const}$; $w \neq \text{const}$; $\beta_{ai} \approx (\beta_{gi} f_{\text{уд}})$.

Уравнения материального баланса имеют вид

$$\rho_{\text{нас}} \frac{\partial a_1}{\partial \tau} + \epsilon \frac{\partial \rho_1}{\partial \tau} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_1} + \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_1} \frac{\partial (w\rho_1)}{\partial x} \approx 0; \quad (99)$$

$$\epsilon \frac{\partial \rho_2}{\partial \tau} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_2} + \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_2} \frac{\partial (w\rho_2)}{\partial x} \approx 0. \quad (100)$$

Уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$a_1 = K \left[10^{-3} \frac{RT}{\mu_1} \rho_1 \right] \text{ или } a_1 = K p_1; \quad (101)$$

$$a_1 \approx a_{\infty} \frac{B \rho_1 \left[\frac{10^{-3} RT}{1} \right]}{1 + B \rho_1 \left[\frac{10^{-3} RT}{\mu_1} \right]} \text{ или } a_1 \approx a_{\infty} \frac{B p_1}{1 + B p_1}. \quad (102)$$

Уравнение состояния газовой фазы имеет вид

$$\left[\frac{\rho_1}{\mu_1} + \frac{\rho_2}{\mu_2} \right] = \frac{P}{RT}, \quad (103)$$

а уравнения кинетики адсорбции имеют вид

- при $T = \text{const}$, $w \neq \text{const}$, $\beta_a \gg (\beta_g f_{\text{уд}})$ используется (86);
- при $T = \text{const}$, $w \neq \text{const}$, $\beta_a \ll (\beta_g f_{\text{уд}})$ используется (90);
- при $T = \text{const}$, $w \neq \text{const}$, $(\beta_g f_{\text{уд}}) \approx \beta_a$ используется урав-

нение вида

$$\rho_{\text{нас}} \frac{\partial a}{\partial \tau} \approx \beta_3 \rho_1 \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_1} \varepsilon \left(1 - \frac{a}{a_\infty} \right) - \beta_3 \frac{1}{B} \left(\frac{22,4}{R_y T} \right) \frac{a}{a_\infty}, \quad (104)$$

где ρ_1, ρ_2 — плотности адсорбируемого и неадсорбируемого компонентов, кг / дм³; a_1 — адсорбция компонента, ндм³ / кг_{ссл}; B — константа уравнения изотермы адсорбции типа Лэнгмюра, (МПа)⁻¹.

При разделении бинарной смеси газов с соизмеримыми молярными долями компонентов в адсорбтиве и адсорбате (слой адсорбента поглощает два компонента) для оценочных расчетов допустимо воспользоваться уравнением Акулова — Устинова, которое было получено из материального баланса компонентов, поглощаемых слоем адсорбента.

Указанная работа позволяет создать инженерную методику расчета адсорбционных аппаратов циклически работающих установок разделения бинарных газовых смесей по методу безнагревной адсорбции [43, 44, 46]. Разделение компонентов смеси происходит за счет их различной равновесной адсорбции, при этом предполагается, что коэффициенты массоотдачи компонентов велики.

Уравнения (105), (106) также предполагают, что установка разделения газов включает в себя два адсорбционных аппарата, работающих по циклу, который состоит из двух режимов, и продуктовым потоком является смесь, обогащенная компонентом менее абсорбируемого компонента (МСК). Работа, необходимая для разделения смеси, подводится путем предварительной компрессии адсорбтива и вакуумной регенерации слоя адсорбента.

Циклическая производительность 1 дм³_{ссл} слоя адсорбента

$$q_m = \frac{1 - (y_{\text{БСК}})_\text{н}}{(y_{\text{БСК}})_\text{н} - (y_{\text{БСК}})_\text{к}} [(a_{\text{БСК}})_\text{max} + (a_{\text{БСК}})_\text{min}] - \\ - \frac{(y_{\text{БСК}})_\text{н}}{(y_{\text{БСК}})_\text{н} - (y_{\text{БСК}})_\text{к}} [(a_{\text{МСК}})_\text{max} - (a_{\text{МСК}})_\text{min}], \quad (105)$$

где БСК — более адсорбируемый компонент; $(a_{\text{БСК}})_{\text{max}}$, $(a_{\text{МСК}})_{\text{max}}$ — максимальная адсорбция компонентов в цикле, $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3_{\text{сл}}$; $(a_{\text{БСК}})_{\text{min}}$, $(a_{\text{МСК}})_{\text{min}}$ — минимальная адсорбция компонентов в цикле, $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3_{\text{сл}}$; $(y_{\text{БСК}})_{\text{н}}$, $(y_{\text{БСК}})_{\text{к}}$ — объемная доля компонента БСК в газовой фазе на входе в слой адсорбента и выходе из него.

В реальных процессах коэффициенты массопередачи имеют конечное значение, поэтому реальная производительность адсорбента q_p будет ниже на величину Δq ($\Delta q / q_p \approx q_m - \Delta q$). Величина Δq имеет характерное значение для каждой адсорбционной системы и зависит от ее свойств и параметров процесса.

Цикл адсорбционного аппарата состоит из двух режимов: продуцирования и регенерации; чтобы обеспечить непрерывное продуцирование целевого компонента установки желательно иметь, как минимум, два адсорбционных аппарата с равной длительностью режимов. Применение большего числа адсорбционных аппаратов позволяет относительно легко реализовать несимметричную длительность режимов.

Теоретическое значение расхода газовой смеси $Q_m(q_m)$, подаваемой в установку

$$Q_m \approx \frac{0,06 NV_{\text{сл}}}{\tau_{\text{ц}}} \left[q_m + \varepsilon \frac{p_{\text{max}} - p_{\text{min}}}{p_{\text{н.у}}} \frac{T_{\text{н.у}}}{T} + \Delta a_{\text{БСК}} + \Delta a_{\text{МСК}} \right], \quad (106)$$

где Q_m — теоретическое значение расхода газа после компрессии на входе в установку, $\text{ндм}^3 / \text{мин}$; $V_{\text{сл}}$ — объем слоя адсорбента, дм^3 ; $\tau_{\text{ц}}$ — длительность цикла, с; N — число адсорбционных аппаратов; p_{max} , p_{min} — максимальное и минимальное давление адсорбтива в цикле, атм; $\Delta a_{\text{БСК}}$, $\Delta a_{\text{МСК}}$ — разность значений максимальной и минимальной адсорбции за цикл, $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3_{\text{сл}}$.

Оценка значения реального расхода Q_p достаточно сложна, так как реальные (конечные) значения коэффициентов массопередачи компонентов адсорбтива приводят не только к уменьше-

нию циклической производительности q_m , но и к снижению длительности режима продуцирования при сохранении объемной доли целевого компонента в продукте.

При решении задач разделения и очистки газовых смесей адсорбционным методом в настоящее время чаще составляют систему уравнений, моделирующих реальный процесс, и решают ее численными методами. Выбор начальных и граничных условий для системы уравнений определяются поставленной задачей. Для адекватного моделирования реальной системы необходима первичная экспериментальная информация (изотермы адсорбции и кинетические коэффициенты компонентов). При проектировании сложных систем, как правило, результаты расчета дополнительно подвергают экспериментальной проверке на пилотной установке.

Для самостоятельного изучения основ теории адсорбционных процессов можно рекомендовать например [2, 28, 29, 35].

2.2. Примеры расчета процессов адсорбции

Задача 1. Рассчитать изотерму абсолютной адсорбции криптона на цеолите NaA по экспериментальной изотерме избыточной адсорбции.

Экспериментальная изотерма избыточной адсорбции криптона на цеолите NaA при температуре $T = 334$ К показана на рис. 20. Изотерма адсорбции имеет максимум в области давлений около 50 атм. В соответствии с определением избыточной и абсолютной адсорбции по (74) имеем

$$a_{\text{абс}} \approx a_{\text{эксп}} + W_0 \rho_g \quad a_{\text{эксп}} \approx a_{\text{изб}} \approx \Gamma. \quad (107)$$

Значение величины W_0 является характерным для каждого адсорбента. Константа W_0 может иметь различные значения в зависимости от метода ее определения. В инженерных расчетах чаще используют значения W_0 , определенные по изотерме адсорбции стандартного вещества с помощью расчетного аппарата ТОЗМ. Для промышленного цеолита NaA это значение равно: $W_0 \approx 0,205 \text{ см}^3 / \text{г}$. Расчетные точки избыточной изотермы адсорбции получены путем

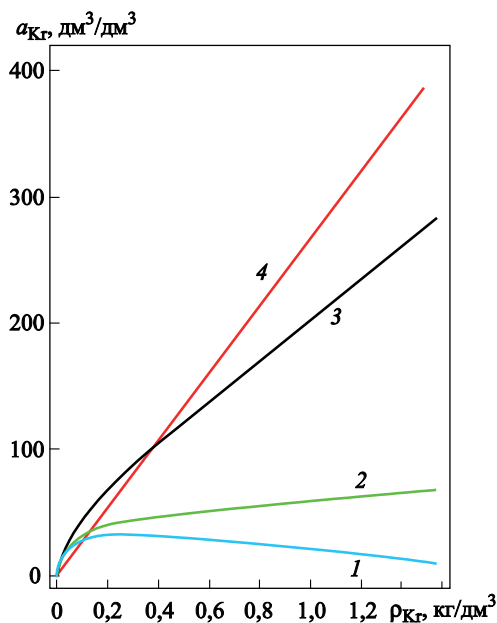


Рис. 20. Изотермы адсорбции криптона на цеолите NaA при температуре $T = 334$ К:

1 — изотерма избыточной адсорбции; 2 — изотерма абсолютной адсорбции; 3 — объем криптона в 1 дм³ слоя; 4 — объем криптона в 1 дм³ пустого адсорбента

оцифровки графика изотермы и переведены в единицы ндм³ / дм³. Рассчитанная изотерма абсолютной адсорбции по (107) также показана на рис. 20.

В некоторых практических задачах, например, при хранении метана или какого-либо другого вещества в адсорбированном состоянии в замкнутом объеме, представляет интерес значение полного содержания вещества в адсорбере. В этом случае массу вещества m (кг) следует определять как сумму масс абсолютной адсорбции и вещества, содержащегося в транспортных порах и межгранульном пространстве:

$$m \approx V_{\text{сл}} \left\{ \left(a_{\text{изб}} \frac{10^{-3} \mu_{\text{Kr}}}{22,4} + W_0 \rho_{\text{Kr}} \right) \rho_{\text{нас}} + (W_{\text{тр}} \rho_{\text{нас}} + \epsilon) \rho_{\text{Kr}} \right\}, \quad (108)$$

где $V_{\text{сл}}$ — объем слоя адсорбента, дм³_{сл}; $a_{\text{изб}}$ — избыточная адсорбция, ндм³ / кг_{сл}; μ_{Kr} — молярная масса криптона, кг/кмоль; W_0 — объем микропор в адсорбенте, дм³ / кг_{сл}; $W_{\text{тр}}$ — объем транспортных пор в адсорбенте, дм³ / кг_{сл}; ρ_{Kr} — плотность криптона в ад-

сорбтиве, $\text{кг} / \text{дм}^3$; $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность адсорбента (цеолита NaA), $\text{кг} / (\text{дм}^3_{\text{сл}})$; ε — порозность слоя адсорбента, $\text{дм}^3 / (\text{дм}^3_{\text{сл}})$.

Из уравнения (108) легко получить выражение для оценочного вычисления общего количества вещества, содержащегося в 1 дм^3 адсорбента используя значение истинной плотности адсорбента вместо параметров W_0 и $W_{\text{тр}}$. Для цеолита NaA допустимо принять следующие значения насыпной и истинной плотности: $\rho_{\text{нас}} \approx 0,7 \text{ кг} / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ и $\rho_{\text{ист}} \approx 2,1 \text{ кг} / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ и тогда объем пор можно определить по формуле

$$W_{\text{пор}} \approx \left(\frac{1}{\rho_{\text{нас}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ист}}} \right). \quad (109)$$

В этом случае полное содержание криптона в адсорбере определяется по следующей формуле:

$$(V_{\text{уд}})_{\text{Кг}} \approx \left[\rho_{\text{нас}} a_{\text{изб}} + \frac{22,4 \cdot 10^3}{\mu_{\text{Кг}}} \rho_{\text{Кг}} \left\{ 1 - \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_{\text{ист}}} \right\} \right], \quad (110)$$

где $(V_{\text{уд}})_{\text{Кг}}$ — полное содержание криптона в адсорбере объемом 1 дм^3 , $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3$; $\rho_{\text{Кг}}$ — плотность криптона в газовой фазе, $\text{кг} / \text{дм}^3$; $\mu_{\text{Кг}}$ — молярная масса криптона, $\text{кг} / \text{кмоль}$; $a_{\text{изб}}$ — избыточная адсорбция, $\text{ндм}^3 / \text{кг}_{\text{сл}}$.

Рассчитанная по (110) зависимость $(V_{\text{уд}})_{\text{Кг}}$ от $\rho_{\text{Кг}}$ также показана на рис. 20. Объем криптона в 1 дм^3 пустого адсорбционного аппарата (без адсорбента) определяем по соотношению

$$(V_0)_{\text{Кг}} \approx \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_{\text{Кг}}} \rho_{\text{Кг}}. \quad (111)$$

Из рис. 20 следует: в области относительно невысоких давлений в аппарате, заполненном адсорбентом, содержание криптона превышает его содержание в аппарате без адсорбента. При давлении около 100 атм содержание криптона в пустом аппарате становится равным его содержанию в аппарате с адсорбентом; при дальнейшем увеличении давления присутствие адсорбента в

аппарате не увеличивает, а наоборот снижает общее содержание криптона в последнем. Адсорбент (цеолит NaA) занимает около 30 % от объема аппарата, остальное приходится на объем пор гранул и межгранульное пространство.

Следует подчеркнуть, что суммарный объем пор в грануле адсорбента, определенный через истинную и кажущуюся (насыпную) плотности адсорбента может отличаться от значения W_0 . Для принятых значений насыпной и истинной плотностей и порозности слоя ($\epsilon \approx 0,4$) объем пор $W_{\text{пор}} \approx 0,38 \text{ см}^3 / \text{г}$. Для цеолита NaA значение $W_0 = 0,205 \text{ см}^3 / \text{г}$. Такое различие между значениями объемов W_0 и $W_{\text{пор}}$ при определении полного содержания криптона в слое адсорбента, особенно при высоких давлениях, может давать заметную погрешность.

Задача 2. Рассчитать изотермы адсорбции воды на силикагеле С1 при температуре $t = 40^\circ \text{C}$ по известной изотерме воды на том же адсорбенте при температуре $t = 20^\circ \text{C}$.

Измерение изотерм адсорбции паров воды вблизи комнатных температур и выше представляет большие трудности в связи с возможной конденсацией паров воды на поверхности магистралей установки. В этом случае для определения изотермы адсорбции допустимо измерить изотерму адсорбции при низких заполнениях при заданной температуре и рассчитать значения адсорбции при высоких заполнениях по изотерме адсорбции, снятой при более низкой температуре. Для расчета адсорбции паров воды при высоких относительных заполнениях $(p/p_s) \leq 1$ допустимо использовать расчетный аппарат теории М. Поляни [1, 2]:

$$\beta_{\text{аф}} RT_1 \ln \left(\frac{p_{S1}}{p_1} \right) = RT_2 \ln \left(\frac{p_{S2}}{p_2} \right); \quad (112)$$

$$\frac{\rho_{ж1}}{22,4} a_1 V_{ж1} - \frac{\rho_{ж2}}{22,4} a_2 V_{ж2}, \quad (113)$$

где T_1, T_2 — температуры соответственно известной изотермы адсорбции компонента 1 и рассчитываемой изотермы компонента 2, К; p_{S1}, p_{S2} — давление насыщенных паров компонентов 1 и 2 при температурах T_1 и T_2 , мм рт. ст.; p_1, p_2 — давление компонентов для известной точки изотермы компонента 1 и для рассчитываемой точки ком-

понента 2, мм рт.ст.; $\beta_{\text{аф}}$ — коэффициент аффинности; $V_{\text{ж1}}, V_{\text{ж2}}$ — молярный объем жидкости компонента 1 при T_1 и компонента 2 при T_2 , см³/моль; a_1, a_2 — адсорбция компонента 1 при T_1, p_1 и компонента 2 при T_2, p_2 , ндм³ / кг; $\rho_{\text{ж1}}, \rho_{\text{ж2}}$ — плотность жидкости компонентов 1 и 2 при соответствующих температурах, г / см³.

Согласно (112)–(113), имеем расчетные соотношения:

$$p(T = 313) = p_s(T = 313) \left[\frac{p(T = 293)}{p_s(T = 293)} \right]^{293/313}; \quad (114)$$

$$a^0(T = 313) = a^0(T = 293) \frac{V_{\text{ж}}(T=293)}{V_{\text{ж}}(T=313)}. \quad (115)$$

1. Определяем по [42] давление насыщенных паров воды при температурах $T = 293$ К и $T = 313$ К. Табличные значения давления насыщенного пара: $p_s(T = 293) = 17,54$ и $p_s(T = 313) = 54,90$ мм рт. ст.

2. Определяем значения молярного объема воды (ж) при температурах $T = 293$ К и $T = 313$ К. Соответственно имеем:

$$V_{\text{ж}}(T = 293) = 1,0007 \text{ дм}^3/\text{кг};$$

$$V_{\text{ж}}(T = 313) = 1,0078 \text{ дм}^3/\text{кг}.$$

3. По экспериментальным точкам изотермы адсорбции паров воды на силикагеле С1, определенным в области больших заполнений при $T = 293$ К по (96), (97) рассчитываем соответствующие точки изотермы при $T = 313$ К. Результаты расчета представлены на рис. 21 и в табл. 8.

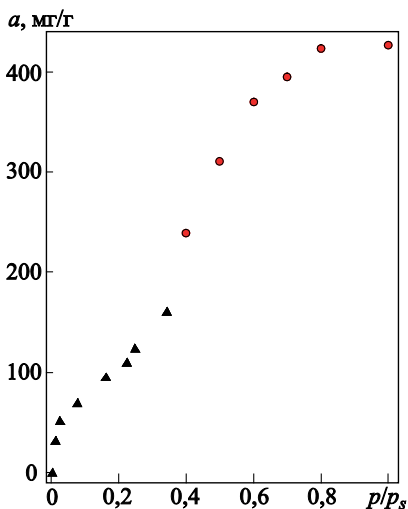


Рис. 21. Изотерма адсорбции паров воды на силикагеле С1:

▲, ● — экспериментальные и расчетные данные

**Равновесная адсорбция паров воды на силикагеле С1
при температуре $T = 313\text{ K}$**

№ п/п	Давление, p , кПа	Давление, p , мм рт.ст.	Относительное давление p/p_s	Адсорбция a^0 , мг/г
Изотерма адсорбции паров воды при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (эксп.)				
1	0,934	7,02	0,4	240
2	1,166	8,77	0,5	313
3	1,399	10,52	0,6	373
4	1,633	12,28	0,7	400
5	1,866	14,03	0,8	427
6	2,333	17,54	1,0	430
Изотерма адсорбции паров воды при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (эксп.)				
1	0,000	0	0	0
2	0,098	0,737	0,0134	30,8
3	0,194	1,457	0,0265	51,0
4	0,569	4,278	0,0779	68,6
5	1,190	8,947	0,1630	94,5
6	1,640	12,331	0,2246	109,0
7	1,820	13,684	0,2493	123,0
8	2,510	18,872	0,3438	160,0
Изотерма адсорбции паров воды при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (расчет по (113), (114))				
9	3,096	23,28	0,4	238
10	3,816	28,69	0,5	311
11	4,526	34,03	0,6	370
12	5,230	39,32	0,7	397
13	5,925	44,55	0,8	424
14	7,302	54,90	1,0	427

Задача 3. Рассчитать изотеры адсорбции этанола и метанола на адсорбенте АГ-2. По изотермам адсорбции метанола выполнить приближенный расчет массы адсорбента для адсорбционного холодильника периодического действия.

В холодильной технике проявляют высокий интерес к метанолу и этанолу, как рабочему веществу, поскольку их теплоты испарения соизмеримы с таковыми для воды и аммиака, а давление насыщенного пара имеет более высокие значения по сравнению с водой при одной и той же температуре. Другое важное свойство рассматриваемых спиртов — более низкая температура тройной точки: этанола ($t = -93,9\text{ }^{\circ}\text{C}$) и метанола ($t = -22,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с водой.

Расчет изотерм адсорбции этанола и метанола при наличии хотя бы одной известной изотермы адсорбции другого вещества на том же самом образце адсорбента возможно выполнить по теории М. Поляни (см. задачу 2). В случае отсутствия такой изотермы расчет проводится по уравнению теории ТОЗМ [2]. Для решения настоящей задачи уравнение изотермы имеет вид

$$a \approx \frac{W_{01}}{v_{\text{ж}}} \exp \left[-B_1 \left(\frac{T}{\beta_{\text{аф}}} \right)^2 \left[\lg \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]^2 \right] + \frac{W_{02}}{v_{\text{ж}}} \exp \left[-B_2 \left(\frac{T}{\beta_{\text{аф}}} \right)^2 \left[\lg \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^2 \right], \quad (116)$$

где W_{01} , W_{02} — предельный объем адсорбционного пространства первой и второй микропористой структуры, $\text{см}^3/\text{г}$; $\beta_{\text{аф}}$ — коэффициент аффинности; $v_{\text{ж}}$ — молярный объем жидкости, $\text{см}^3/\text{моль}$; T — температура, К; p_s , p — соответственно давление насыщенного пара и задаваемое значение адсорбтива, мм рт.ст.

Значения констант пористой структуры, определенные по изотерме бензола, для адсорбента АГ-2 равны: $W_{01} = 0,2\text{ см}^3/\text{г}$; $W_{02} = 0,13\text{ см}^3/\text{г}$; $B_1 = 0,67 \cdot 10^{-6}\text{ град}^{-2}$; $B_2 = 2,50 \cdot 10^{-6}\text{ град}^{-2}$ [26, 30].

Определим коэффициенты аффинности этанола и метанола (стандартное вещество бензол) по отношению паракхоров. Значения паракхоров вычислим по методу Мак-Гоуэна [45]:

$$(\beta_{\text{аф}})_{\text{эт}} \approx \frac{ph_{\text{эт}}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 \cdot 2 + 24,7 \cdot 5 + 32,3 + 24,7) - 19 \cdot 8}{(47,6 + 24,7) \cdot 6 - 19 \cdot 12} \approx 0,601;$$

$$(\beta_{\text{аф}})_{\text{мет}} \approx \frac{ph_{\text{мет}}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 + 24,7 \cdot 3 + 32,3 + 24,7) - 19 \cdot 5}{(47,6 + 24,7) \cdot 6 - 19 \cdot 12} \approx 0,406.$$

Порядок вычисления паракхоров, согласно [45], следующий: по таблицам определяют сумму атомных долей паракхора, из которой вычитают по 19 долей на любую (115) (одинарную, двойную или тройную) связь в молекуле. Погрешность расчета составляет около 1,5 %. Для сравнения приведем экспериментально полученное значение коэффициента аффинности метанола $(\beta_{\text{аф}})_{\text{мет}} \approx 0,4$.

Значения давления насыщенного пара этанола и метанола приведены в [42].

Как правило, изотермы адсорбции, рассчитанные по (115), совпадают с экспериментом в интервале относительных давлений $0,05 \leq (p/p_s) \leq 0,95$. Причиной расхождения рассчитанных значений адсорбции по (120) с экспериментальными данными может быть наличие переходной пористой структуры, в которой происходит капиллярная конденсация.

Давление насыщенных паров метанола выше, чем этанола, при одной и той же температуре (например, при $t = 25^\circ\text{C}$ $(p_s)_{\text{мет}} 95,6$ мм рт. ст. и $(p_s)_{\text{эт}} \approx 70,5$ мм рт. ст.). Более того, температура тройной точки метанола ниже, чем у этанола в азеотропной точке. Поэтому метанол является более перспективным хладагентом по сравнению с этанолом.

В табл. 9 и на рис. 22 приведены результаты расчета изотермы адсорбции метанола по (116) на адсорбенте АГ-2 при температуре $t = 20^\circ\text{C}$.

Экспериментально измеренные хроматограммы и изотермы адсорбции этанола и метанола на различных углеродных адсорбентах приведены в работе Ю.В. Никифорова, В.А. Синицына, А.А. Фомкина «Исследование процесса адсорбции — десорбции этанола в холодильном адсорбционном цикле» (Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение, 1995, №. 2, с. 55–60).

**Изотерма адсорбции метанола на углеродном адсорбенте АГ-2
при температуре $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Расчетные данные по уравнению (119)				Экспериментальные данные			
№ п/п	Давление, мм рт. ст.	Адсорбция, моль/г	p/p_s	№ п/п	Давление, мм рт. ст.	Адсорбция, моль/г	p/p_s
1	(0)	(0)	(0)	1	0,10	0,28	0,001046
2	0,0956	0,196	0,0010	2	0,73	0,90	0,007636
3	0,4780	0,744	0,0050	3	1,45	1,45	0,015167
4	0,9560	1,195	0,0100	4	2,24	1,94	0,023431
5	1,9120	1,826	0,0200	5	3,28	2,45	0,034310
6	2,8680	2,300	0,0300	6	4,26	2,87	0,044561
7	4,3020	2,867	0,0450	7	7,37	3,81	0,077092
8	7,1700	3,736	0,0750	8	10,90	4,51	0,11402
9	9,5600	4,303	0,1000	9	15,40	5,11	0,16109
10	14,340	5,178	0,1500	10	20,10	5,44	0,21025
11	19,120	5,828	0,2000	11	24,80	5,74	0,25941
12	23,900	6,328	0,2500	12	33,94	6,11	0,35506
13	33,460	7,031	0,3500	13	44,20	6,35	0,46234
14	43,020	7,481	0,4500	14	60,70	6,50	0,63494
15	57,360	7,876	0,6000	15	74,30	6,62	0,77720
16	66,920	8,024	0,7000	16	83,10	6,86	0,86925
17	76,480	8,111	0,8000	17	88,10	7,12	0,92155
18	86,040	8,155	0,9000	18	89,10	7,21	0,93201
19	88,430	8,161	0,9250	19	93,70	7,54	0,98013
20	90,820	8,165	0,9500				
21	93,210	8,167	0,9750				
22	93,688	8,167	0,9800				

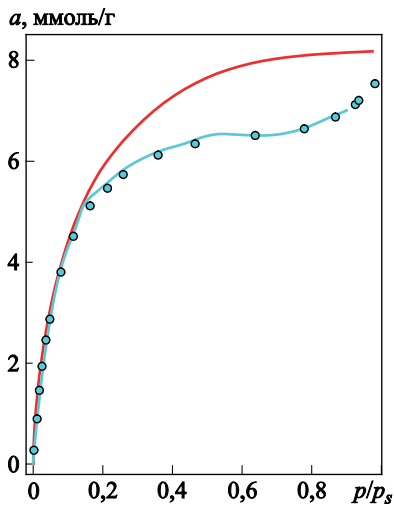


Рис. 22. Изотерма адсорбции метанола на активированном углеродном адсорбенте АГ-2

1, 2 — расчетные данные по формуле (95) и по Поляни (по изотерме этанола) соответственно; ○ — экспериментальные данные

Схема макета АХМ и результаты его исследования приведены в работе Ю.В. Никифорова, Н.А. Соловова, В.В. Шишов, П.А. Лукьянова «Исследование макета адсорбционной холодильной машины» (Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998, спец. выпуск, с. 160–165).

Упрощенная схема адсорбционной холодильной машины (АХМ) показана на рис. 23. Принцип действия АХМ следующий. Хладагент 1 (метанол) находится в жидком состоянии в испарителе 2 при температуре окружающей среды $t_{o,c} \approx 20^\circ\text{C}$ и соответствующем давлении насыщенного пара $(p_s)_{\text{мет}} = [p_s(t = t_{o,c})]_{\text{мет}}$.

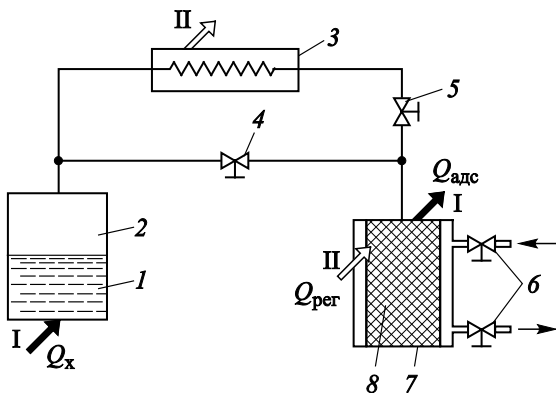


Рис. 23. Упрощенная схема АХМ

Роль конденсатора и компрессора выполняет адсорбер 7. В начальном состоянии слой адсорбента 8 (активированный уголь АГ-2) без адсорбата находится при температуре $t = t_{o,c}$ и

остаточном давлении метанола над адсорбентом $p = [p_s(t = t_{\text{рег}})]_{\text{мет}}$ ($t_{\text{рег}}$ — температура регенерации адсорбента).

Вентили 4, 5 находятся в закрытом положении. После открытия вентиля 5 в испарителе 2 начинается испарение метанола и поглощение его пара адсорбентом в адсорбере 7. Допуская изотермичность процесса адсорбции (равенство и постоянство температур слоя адсорбента 8 и корпуса адсорбера), одинаковую температуру метанола 1 по всему объему испарителя 2 и равенство температур испарителя и хладагента ($T_{\text{мет}} \approx T_{\text{к}} \approx T_{\text{х}}$). Балансовое уравнение теплоты испарителя имеет вид

$$\begin{aligned} M_{\text{к}} \sum_{i=1}^N [(C_{p,i}) \Delta T_i]_{\text{к}} + (M_0 - \sum_{i=1}^N \Delta M_i)_{\text{мет}} \sum_{i=1}^N [(C_{p,i}) \Delta T_i]_{\text{мет}} = \\ = \sum_{i=1}^N [r_i(T) \Delta M_i]_{\text{мет}}, \end{aligned} \quad (117)$$

где $M_{\text{к}}$, M_0 — масса конструкции испарителя и метанола в испарителе перед началом процесса его испарения, кг; ΔM_i — масса испарившегося метанола при понижении температуры испарителя и оставшегося в нем хладагента на ΔT_i градусов (от T_{i-1} до T_i , $T_{i-1} > T_i$), кг; $[r_i(T)]_{\text{мет}}$ — теплота испарения метанола в интервале температур ΔT_i , кДж/кг; $(C_{p,i})_{\text{к}}$, $(C_{p,i})_{\text{мет}}$ — теплоемкость материала испарителя и метанола в интервале температур ΔT_i , кДж / (кг·Т).

В первом приближении для оценочных расчетов допустимо считать: $r_{\text{мет}} = \text{const}[r_{\text{мет}} \neq r_{\text{мет}}(T)]$; $(C_p)_{\text{к}} = \text{const}$; $(C_p)_{\text{мет}} = \text{const}$. В этом случае выражение (116) упрощается и имеет вид

$$\frac{\Delta M_{\text{мет}}}{M_0} \approx \Delta T \left[\frac{M_{\text{к}} (C_p)_{\text{к}}}{M_0 (C_p)_{\text{мет}}} + 1 \right] \frac{1}{[r_{\text{мет}} / (C_p)_{\text{мет}}] + \Delta T}. \quad (118)$$

Масса адсорбента в адсорбере АХМ:

$$M_{\text{адс}} = \frac{V_{\text{сл}}}{\rho_{\text{нас}}} \approx \frac{\mu_{\text{мет}} \Delta M_{\text{мет}}}{a_{\text{мет}}[T = T_{0.c}, p = p_s(T_x)] - a_{\text{мет}}[T = T_{\text{рег}}, p = p_s(T_{0.c})]}. \quad (119)$$

Уравнение М. Поляни равенства потенциалов $\varepsilon[T_{0.c}, [p_s(T_{0.c})/p_s(T_x)]]_{\text{мет}} = \varepsilon[T_{\text{рег}}, [p_s(T_{\text{рег}})/p_s(T_{0.c})]]_{\text{мет}}$ для изотерм адсорбции метанола при $T = T_{0.c}$ и $T = T_{\text{рег}}$ имеет вид

$$T_{0.c} \ln \left[\frac{p_s(T_{0.c})}{p_s(T_x)} \right]_{\text{мет}} = T_{\text{рег}} \ln \left[\frac{p_s(T_{\text{рег}})}{p_s(T_{0.c})} \right]_{\text{мет}}. \quad (120)$$

Совместное решение уравнений (116)–(120) позволяет определить значения следующих величин:

- минимальную температуру метанола в испарителе T_x , К;
- оставшуюся в испарителе массу метанола при температуре T_x : $(M_x)_{\text{мет}} = (M_0 - \Delta M_{\text{мет}})$, кг;
- массу метанола в испарителе перед началом процесса его охлаждения при температуре $T_{0.c}$: M_0 , кг;
- массу адсорбента в адсорбционном аппарате АХМ, M_0 , кг;
- температуру регенерации адсорбента, $T_{\text{рег}}$, К.

Задача 4. Рассчитать изотерму адсорбции метана на угле СКТ-4Б при температуре 303 К по известным значениям параметров пористой структуры угля.

Расчет изотерм адсорбции газов ($T > T_{\text{кр}}$) по уравнению Дубинина — Радushкевича [2] дает удовлетворительное совпадение с экспериментом. Уравнение имеет вид

$$a \approx \frac{W_{01}}{b} \exp \left[-B_{01} \left(\frac{T}{\beta_{\text{аф}}} \right)^2 \left[\lg(\tau^2 \pi) \right]^2 \right], \quad (121)$$

где W_{01} — предельный объем адсорбционного пространства микропористой структуры $\text{см}^3/\text{г}$; B_{01} — константа, К^{-2} ; β — коэффициент аффинности; b — константа уравнения Ван-дер-Ваальса, $\text{см}^3/\text{моль}$; $\tau = (T/T_{\text{кр}})$; $T_{\text{кр}}$, T — критическая и расчетная температура, К ; $\pi = (p_{\text{кр}}/p)$; $p_{\text{кр}}$, p — соответственно критическое и расчетное давление адсорбтива, МПа.

Средние значения констант пористой структуры для углеродного адсорбента СКТ-4Б имеют значения [30]: $W_{01} = 0,44$, $\text{см}^3/\text{г}$; $B_{01} = 0,84 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$.

Для решения задачи принимаем значения постоянных для метана: $p_{\text{кр}} = 4,64$ МПа; $T_{\text{кр}} = 191,04$ К; $b = 42,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ [48]; плотность жидкого метана $(\rho_{\text{ж}})_{\text{CH}_4} \approx 0,4245 \text{ кг} / \text{дм}^3$ при нормальном давлении и плотность жидкого бензола $(\rho_{\text{ж}})_{\text{C}_6\text{H}_6} \approx 0,786 \text{ кг} / \text{дм}^3$ при нормальном давлении. Значение константы b , вычисленное как $b = \frac{1}{3}(v_{\text{кр}})_{\text{CH}_4}$ равно: $b \approx 33,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Выражение $b = \frac{1}{3}(v_{\text{кр}})_{\text{CH}_4}$ следует из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса [1].

Вместе с тем следует иметь ввиду, что согласно гипотезе твердых сфер собственный объем молекул 1 моль газа равен: $b_0 = \frac{2}{3} N_A (\sigma_{\text{CH}_4})^3 \approx 66,98 \text{ см}^3 / \text{моль}$, здесь σ_{CH_4} — расстояние между молекулами в момент наибольшего сближения, $\sigma_{\text{CH}_4} \approx 3,78 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Данный вопрос подробно изложен в [1]. В [48] рекомендуется использовать значение $b \approx 42,8 \text{ см}^3 / \text{моль}$, которое и будет применяться в дальнейшем.

Коэффициент аффинности метана относительно бензола:

$$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx \frac{ph_{\text{эт}}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 \cdot 2 + 24,7 \cdot 4) - 19 \cdot 4}{(47,6 + 24,7) \cdot 6 - 19 \cdot 12} \approx 0,342.$$

Коэффициент аффинности метана относительно азота:

$$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx \frac{ph_{\text{CH}_4}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 + 24,7 \cdot 4) - 19 \cdot 4}{41,9 \cdot 2 - 19 \cdot 1} \approx 1,086.$$

Вычисление коэффициента аффинности $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4}$ как отношения молярных объемов соответствующих жидкостей дает значение: $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx 0,370$ (относительно бензола) и $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx 0,948$ (относительно азота).

Результаты расчета изотермы адсорбции метана на адсорбенте СКТ-4Б даны в табл. 10 и на рис. 24. Расчет изотерм адсорбции метана по уравнению Дубинина — Радускевича дает удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных точек.

Таблица 10

**Изотерма адсорбции метана на углеродном адсорбенте СКТ-4Б
при температуре 30 °С**

Расчет по уравнению (120)				Эксперимент		
№ п/п	Давление, МПа	Адсорбция, ммоль/г; $b \approx 42,8 \text{ см}^3/\text{моль}$		№ п/п	Давление, МПа	Адсорбция, моль/г
		$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx$ $\approx 0,342$	$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx$ $\approx 0,360$			
1	[0,00]	[0,000]	[0,000]	1	[0,00]	[0,00]
2	0,20	1,428	1,731	2	0,44	3,35
3	0,40	2,674	3,049	3	0,86	4,75
4	0,60	3,650	4,038	4	1,40	5,80
5	0,80	4,285	4,670	5	2,03	6,65
6	1,20	5,655	5,994	6	2,73	7,25
7	1,60	6,548	6,842			
8	2,00	7,233	7,485			
9	2,40	7,773	7,988			
10	3,00	8,396	8,563			

В работе Ю.В. Никифорова, М.Б. Горбунова и др. «Исследование адсорбции метана на пористых углеродных адсорбентах» (Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. Машиностроение, 2000, с. 87–93) авторы сделали попытку описать полученные изотермы адсорбции метана на различных углеродных адсорбентах, в том числе и на СКТ — 4Б, при температурах $T_1 = 243\text{ K}$, $T_2 = 256\text{ K}$, $T_3 = 273\text{ K}$, $T_4 = 288\text{ K}$, $T_5 = 303\text{ K}$ и $T_6 = 323\text{ K}$ (всего 29 точек) уравнением вида (120), при этом первоначально задавали произвольные значения констант: W_{01} , B_{01} и $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4}$, а их окончательные значения определяли методом градиентного спуска.

Задача 5. Рассчитать и построить изостеры абсолютной адсорбции диоксида углерода на цеолите СаА по шести известным изотермам адсорбции. Определить изостерическую теплоту адсорбции диоксида углерода на цеолите СаА. Рассчитать термоадсорбционный компрессор диоксида углерода.

Изостеры адсорбции, как правило, строят по изотермам адсорбции. Для подавляющего большинства адсорбционных систем выполняется линейность изостер абсолютной адсорбции в координатах $\ln p$ — T^{-1} . Указанная закономерность выполняется в широком интервале температур: от температуры тройной точки до критической и выше. Расчет семейства изостер адсорбции диоксида углерода на цеолите СаА выполняем по шести изотермам адсорбции при следующих температурах: $T_1 = 273\text{ K}$, $T_2 = 298\text{ K}$, $T_3 = 323\text{ K}$, $T_4 = 373\text{ K}$, $T_5 = 473\text{ K}$, $T_6 = 573\text{ K}$. Изотермы адсорбции представлены в табличной форме (табл. 11) и на рис. 25. Для аппроксимации изотерм адсорбции могут быть использованы уравнения типа уравнений Лэнгмюра:

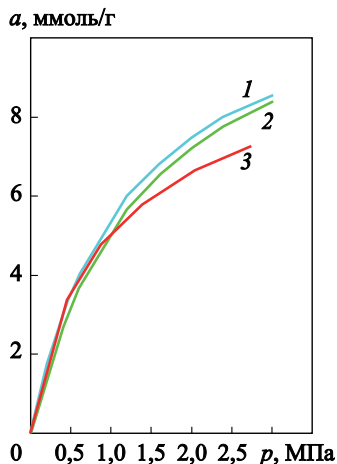


Рис. 24. Изотерма адсорбции метана на активированном углеродном адсорбенте СКТ-4Б: 1 — коэффициент аффинности 0,342; 2 — коэффициент аффинности 0,360; 3 — эксперимент

$$a \approx \frac{Ab_0 \exp \left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] p}{1 + b_0 \exp \left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] p}, \quad (122)$$

где ΔH — дифференциальная теплота адсорбции, согласно [2] это значение для рассматриваемой системы можно принять равным 10 ккал/моль (или 41,8 кДж/моль). В качестве значения температуры T_0 обычно принимают $T_0 = 293$ К.

Использование (122) для расчета изостер адсорбции автоматически приводит к постоянству значений изостерической теплоты адсорбции. В действительности, в области малых и больших загрузок адсорбента теплоты адсорбции могут значительно отклоняться от среднего значения. Кроме того, следует учитывать возможность некорректного определения изотерм адсорбции (как правило, неравновесные данные). Поэтому для построения изостер адсорбции правильнее выбрать графические методы. Изотермы адсорбции представлены в графической форме на рис. 25 в координатах a — $\lg p$. На рис. 26 показано семейство изостер адсорбции в координатах $\ln p$ — $1000/T$, последние хорошо аппроксимируются линейными зависимостями.

Таблица 11

Изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолите СаА, г/кг

№ п/п	Давление, мм рт. ст.	Температура, К					
		273	298	323	373	473	573
1	2	—	51,0	—	—	—	—
2	4	82,0	64,9	22,5	5,6	—	—
3	7	111,0	75,0	31,0	8,6	—	—
4	10	124,8	83,5	37,0	11,3	4,8	4,0
5	20	144,0	109,0	53,0	18,0	6,0	4,1
6	40	158,0	134,0	80,0	28,2	8,0	5,2
7	70	166,0	147,2	103,7	39,0	10,0	6,8
8	100	172,0	155,7	117,5	50,5	11,0	7,0
9	200	183,0	169,2	140,0	82,0	15,0	10,0
10	400	191,0	180,0	158,0	120,0	19,0	12,5
11	700	195,0	187,0	171,5	141,0	22,5	14,0

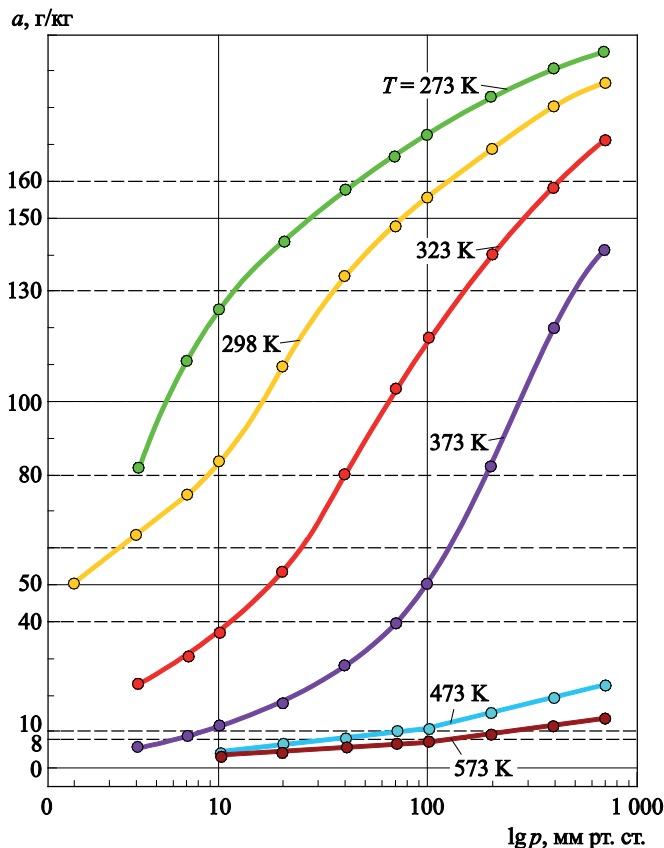


Рис. 25. Изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолите CaA

Свойство линейности изостер адсорбции наблюдается для большого числа систем в широком интервале температур и давлений. Поэтому экстраполяцией изостер можно получить искомую изотерму без дополнительного эксперимента.

Для расчета изостерической теплоты адсорбции воспользуемся уравнением (82). Учитывая линейность изостер расчетное уравнение принимает вид

$$q_{st} \approx -8,314 \cdot 10^{-6} \left[\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right] \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)}, \quad (123)$$

где q_{st} , кДж/моль.

Результаты расчета теплоты адсорбции в зависимости от заполнения представлены ниже (полученные значения теплоты адсорбции дают хорошее совпадение с экспериментальными данными):

Адсорбция, г/кг	40	80	100	130	160
Теплота адсорбции, кДж/моль	35,05	36,88	33,38	31,63	34,07

Для решения ряда технических задач известно применение термоадсорбционного компрессора, например, в системах жизнеобеспечения (СЖО) летательных аппаратов для сжатия диоксида углерода, десорбируемого из системы очистки герметичной кабины. Сжатый диоксид углерода используется для выделения из него кислорода. В регенерационных системах СЖО диоксид углерода выделяют из потока очищаемого воздуха чрез слой адсорбента при парциальном давлении 8...10 мм рт. ст.

Расчет термосорбционного компрессора в области невысоких давлений газовой фазы удобно выполнять с помощью семейства изостер адсорбции. Принцип работы термоадсорбционного компрессора заключается в адсорбции сжимаемого компонента при низком давлении и температуре и последующем нагреве герметично закрытого адсорбционного аппарата, при этом в аппарате происходит повышение давления. Зная размеры адсорбционного аппарата и применяя уравнение состояния газовой фазы, легко определить давление, температуру и количество отбираемого газа высокого давления.

На рис. 27 показан *идеальный цикл* термоадсорбционного компрессора. Изотермическая адсорбция диоксида углерода происходит при температуре $T = 298$ К (линия AB). Точка A определяется условиями начала процесса адсорбции при температуре $T = 298$ К и давлении адсорбтива $p = p_{\min} = 11$ мм рт. ст. Точка B соответствует состоянию адсорбтива при температуре $T = 298$ К и давлении $p = 37$ мм рт. ст. при равновесии системы в конце процесса адсорбции диоксида углерода. Точка C соответствует окончанию процесса нагревания системы адсорбтив — адсорбат — адсорбент от температуры $T_A = T_B = 298$ К до $T_C = 373$ К; при этом давление $p_B = 37$ мм рт. ст. до $p_C = p_{\max} = 505$ мм рт. ст. Процесс сжатия диоксида углерода проводят в герметично закрытой адсорбционной системе (для массообмена); значения температуры и давления адсорбтива в реальной адсорбционной системе при равновесии близки соответствующим значениям изостеры адсорбции при

$a \approx 130$ г / кг. В точке C начинается продуцирование сжатого диоксида углерода при давлении $p = p_C = 505$ мм рт. ст. В точке D заканчивается процесс продуцирования сжатого диоксида углерода при давлении $p = p_D = 198$ мм рт.ст. Далее адсорбционная система охлаждается и возвращается в исходное состояние (точка A). Цикл адсорбционной системы повторяется.

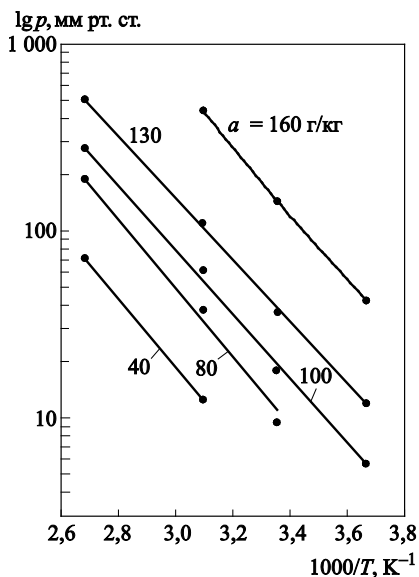


Рис. 26. Изостеры адсорбции диоксида углерода на цеолите CaA

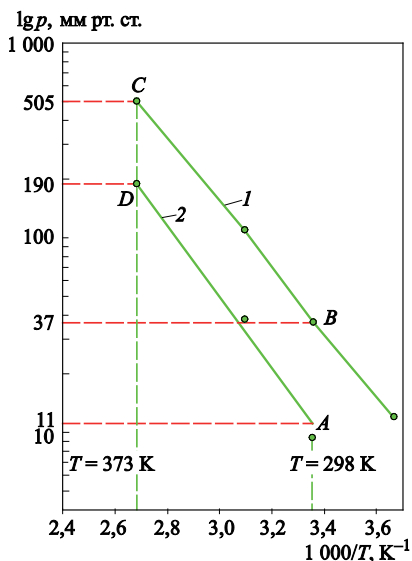


Рис. 27. Идеальный цикл термоадсорбционного компрессора для сжатия диоксида углерода:
1 — $a = 130$ г/кг; 2 — $a = 80$ г/кг

Интересно отметить возможность достижения высокой степени сжатия с помощью термоадсорбционного компрессора; в рассмотренной задаче $\varepsilon_p \geq 18$.

При составлении задачи 5 была использована работа И.А. Смирнова и др. «Термосорбционное сжатие диоксида углерода для систем регенерации кислорода» (в сб.: Современное состояние и перспективы развития теории адсорбционных процессов. М.: РАН, 2001, с. 53).

Задача 6. Рассчитать продолжительность процесса откачки адсорбата (азота) из адсорбционного аппарата по изотерме адсорбции и рабочей характеристике вакуумного насоса.

Исходные данные:

- адсорбент: цеолит NaX, масса адсорбента: $M_{\text{адс}} \approx 5,0$ кг, насыпная плотность адсорбента: $\rho_{\text{нас}} \approx 0,7$ кг/дм³;
- температура процесса: $t = 21$ °С; начальное давление азота над адсорбентом: $p_{\text{нач}} = 760$ мм рт.ст.;
- вакуумный насос: НВМ-3 производства ОАО «Вакууммаш» (г. Казань);
- перепад давлений газа в трубопроводе между адсорбционным аппаратом и вакуумным насосом равен нулю;
- значения температур адсорбента и насоса постоянны и равны температуре окружающей среды $T_{\text{о.с}}$;
- в процессе десорбции адсорбата давление десорбированного газа над адсорбентом не зависит от длины слоя.

В качестве изотермы адсорбции азота допустимо принять таковую на отечественном адсорбенте типа Порелит производства ГОЗВНИИНП (ПО «Сорбент»). Уравнение изотермы адсорбции азота при температуре $t = 21$ °С имеет вид

$$a_{\text{N}_2}^0(t = 21 \text{ °С}) \approx 65,92 \frac{7,41 \cdot 10^{-2} p_{\text{N}_2}}{1 + 7,41 \cdot 10^{-2} p_{\text{N}_2}}, \quad (124)$$

где $a_{\text{N}_2}^0(t = 21 \text{ °С})$ — адсорбция азота, нсм³ / г; p_{N_2} — давление азота, атм.

Изотерма адсорбции, соответствующая уравнению (124), показана на рис. 28; зависимость быстроты действия насоса НВМ-3 от входного давления при параллельном и последовательном соединении ступеней — на рис. 29.

При расчете продолжительности процесса вакуумной регенерации цеолита Порелит от азота принимаем допущение: кинетические факторы пренебрежимо малы. При значении остаточного давления

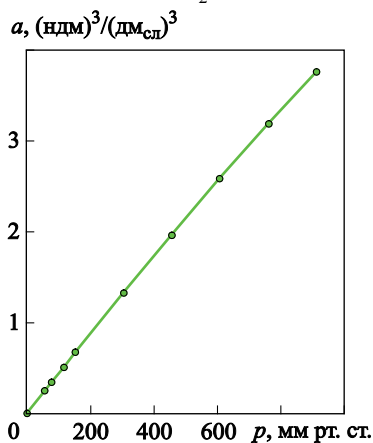
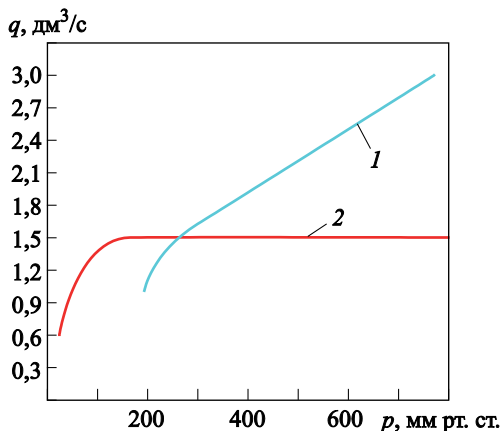


Рис. 28. Изотерма адсорбции азота на цеолите Порелит при температуре $t = 21$ °С

азота примерно до 40...50 мм рт. ст. это допущение является вполне оправданным для подбора вакуумного оборудования при расчете и проектировании адсорбционных установок.

Рис. 29. Зависимость быстроты действия насоса от давления на входе: 1 — ступени соединены параллельно; 2 — ступени соединены последовательно



Данная методика расчета изложена в работе А.А. Казаковой, Ю.В. Никифорова, Т.С. Дегтяревой «Расчет скорости откачки адсорбционного аппарата по рабочей характеристике вакуумного насоса» (Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, спец. выпуск, 2008, с. 170–176).

На изотерме адсорбции (см. рис. 28) и рабочей характеристике насоса (рис. 29) выделим участки давлений от $p_{\text{нач}} = 760$ мм рт. ст. до $p_{\text{к}} = 50$ мм рт. ст. и разобьем их на 12 интервалов ($N = 12, i = 1, 2, \dots, N$). Общая продолжительность процесса понижения давления в адсорбционном аппарате

$$\tau \approx \sum_{i=1}^N \Delta\tau_i, \quad (125)$$

где $\Delta\tau_i$ — продолжительность процесса понижения давления в адсорбционном аппарате на участке i , с,

$$\Delta\tau_i \cong p_{\text{н.у}} \frac{T_{\text{сл}}}{T_{\text{н.у}}} V_{\text{сл}} \left[\frac{\varepsilon \frac{\bar{p}_i}{p_{\text{н.у}}} \frac{T_{\text{н.у}}}{T_{\text{сл}}} + \Delta a_i}{q(\bar{p}_i) \bar{p}_i} \right]; \quad (126)$$

$$\bar{q}_i \approx q(\bar{p}_i) \frac{\bar{p}_i}{p_{н.у}} \frac{T_{н.у}}{T_{сл}}; T_{сл} \approx T_{о.с} \approx 294 \text{ К}; \quad (127)$$

$$\bar{p}_i \approx \frac{[(p_{\max})_i + (p_{\min})_i]}{2}, (p_{\max})_{i=1} \equiv p_{\text{нач}} = 760 \text{ мм рт. ст.}, \quad (128)$$

$$\Delta a_i \approx a[(p_{\max})_i] - a[(p_{\min})_i], \quad (129)$$

где $(p_{\max})_i$, $(p_{\min})_i$ — максимальное и минимальное значение давления на участке i , мм рт. ст.; $q(\bar{p}_i)$ — значение быстроты действия вакуумного насоса при \bar{p}_i в соответствии с рис. 29, $\text{дм}^3/\text{с}$ (при \bar{p}_i и $T_{сл}$); \bar{q}_i — значение быстроты действия вакуумного насоса на участке i при давлении \bar{p}_i , $\text{дм}^3/\text{с}$ (при нормальных условиях); $V_{сл}$ — объем адсорбента, дм^3 ; Δa_i — изменение адсорбционной емкости адсорбента на участке i , $\text{ндм}^3/(\text{дм}^3)_{сл}$.

Результаты расчета представлены в табличном (табл. 12) и графическом (рис. 30) видах.

Таблица 12

**Продолжительность вакуумной откачки адсорбата (азота)
из адсорбционного аппарата (адсорбент — цеолит Порелит)**

№ п/п	Давление, мм рт. ст.			$q(\bar{p}_i)$, $\text{дм}^3/\text{с}$	\bar{q}_i , $\text{ндм}^3/\text{с}$	Δa_i , $(\text{ндм}^3/(\text{дм}^3)_{сл})$	$\Delta \tau_i$, с
	$(p_{\max})_i$	$(p_{\min})_i$	\bar{p}_i				
1	760	700	730	1,45	1,2933	0,2513	20,15
2	700	600	650	1,45	1,1515	0,4188	27,41
3	600	500	550	1,45	0,9744	0,4188	30,24
4	500	400	450	1,45	0,7972	0,4188	34,34
5	400	300	350	1,45	0,6201	0,4188	40,77
6	300	250	275	1,45	0,4872	0,2044	29,80
7	250	200	225	1,45	0,3986	0,2044	33,80
8	200	150	175	1,45	0,3100	0,2044	40,08
9	150	100	125	1,40	0,2138	0,2044	53,20
10	100	80	90	1,30	0,1430	0,08376	38,30
11	80	60	70	1,00	0,0855	0,08376	59,11
12	60	50	55	0,90	0,0606	0,04188	48,72
Итого							455,77

Задача 7. Рассчитать адсорбцию неона и гелия из их смеси на активированном угле АГ-2 при температуре кипения жидкого азота по методам Маркгема — Бентона, Льюиса и Майеса — Праусница.

При расчете адсорбционных аппаратов разделения газовых смесей обычно ставятся следующие задачи.

Задача 7а. При известных значениях парциальной равновесной адсорбции компонентов смеси, температуре процесса и известных изотермах адсорбции «чистых» компонентов требуется определить давление и состав газовой смеси.

Задача 7б. При известных значениях парциальных давлений компонентов разделяемой смеси, температуре процесса и известных изотермах адсорбции «чистых» компонентов требуется определить значения парциальной равновесной адсорбции компонентов смеси.

Для решения этих задач необходимо знание изотерм адсорбции неона и гелия при температуре процесса разделения смеси. Воспользуемся экспериментальными данными работы В.Г. Фастовского и А.Е. Ровинского, где приведены первичные экспериментальные результаты измерения изотерм адсорбции неона и гелия на активированном угле марки АГ-2 при температурах кипения жидкого азота под атмосферным давлением ($T \approx 77,4$ К) и под вакуумом ($T \approx 633$ К).

1. *Решение задач 7а и 7б по теории Майерса — Праусница.* Для термодинамической системы «адсорбат—адсорбент» дифференциал функции Гиббса G имеет вид [4, 17, 23, 27 и др.]:

$$dG = -sdT + vdp - \pi d\omega + \mu_a dn_a + \sum_{i=1}^{N=2} \mu_i dn_i, \quad (130)$$

где T — температура; s — энтропия системы; p — давление адсорбтива; v — объем системы; π — двумерное давление на по-

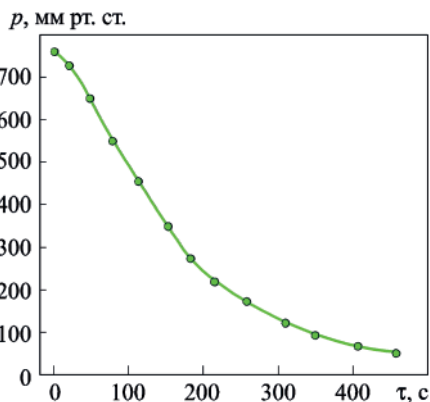


Рис. 30. Продолжительность процесса вакуумной откачки адсорбата из адсорбционного аппарата

верхности раздела фаз; ω — поверхность раздела фаз; μ_a — химический потенциал адсорбента; n_a — число молей адсорбента; μ_i — химический потенциал компонента i адсорбата; n_i — число молей компонента i в адсорбате.

При изотермно-изобарном равновесии уравнение (130), после преобразований переходит в уравнение:

$$\sum_{i=1}^{N=2} a_i d\mu_i = \frac{\omega d\pi}{n_a} + d\mu_a, \quad (131)$$

где $a_i = a_i(p_i)$ — парциальная адсорбция компонента i ; p_i — парциальное давление компонента i , $a_i = (n_i/n_a)$.

Если $\mu_a^0 = \mu_a = \text{const}$ (инертный адсорбент), то роль адсорбента сводится только к созданию внешнего, по отношению к адсорбату, адсорбционного поля. При этом уравнение (131) упрощается, так как $\pi = 0$. Далее, допуская постоянство двумерного давления π на поверхности раздела фаз и принимая во внимание определение химического потенциала, имеем

$$a_1 d(\ln p_1) + a_2 d(\ln p_2) = 0. \quad (132)$$

Уравнение (132), записанное для системы адсорбат — адсорбент (адсорбат — бинарная смесь поглощенных компонентов), аналогично уравнению Гиббса — Дюгема для объемных растворов. Добавив к (132) соотношения, аналогичные закону Рауля для каждого компонента, Майерс и Праусниц получили систему уравнений, которая устанавливает связь между парциальными давлениями компонентов адсорбтива и их равновесной адсорбцией:

$$p_1 = x_1 p_1^0; \quad (133)$$

$$p_2 = x_2 p_2^0, \quad (134)$$

где $x_1 = a_1 / (a_1 + a_2)$; $x_2 = a_2 / (a_1 + a_2)$; $x_1 + x_2 = 1$; $y_1 = p_1 / (p_1 + p_2)$; $y_2 = p_2 / (p_1 + p_2)$; $y_1 + y_2 = 1$; $p_1 + p_2 = p_{\text{см}}$; $a_1 = f_1(p_1^0)$; $a_2^0 = f_2(p_2^0)$; x_1, x_2 — молярные доли компонентов в адсорбате; y_1, y_2 — молярные (объемные) доли компонентов в газовой фазе; $p_{\text{см}}$ — давле-

ние газовой фазы (смеси); p_1^0, p_2^0 — давление «чистых» компонентов смеси; $a_1^0 = f_1(p_1^0)$, $a_2^0 = f_2(p_2^0)$ — уравнения изотерм адсорбции «чистых» компонентов смеси; μ_a^0 — химический потенциал «чистого» адсорбента (без адсорбата).

Достаточным условием однозначности всех физических величин в системе уравнений (132)–(134) является соотношение (139), которое строго выполняется для идеальных адсорбционных растворов ($T = \text{const}$, $\pi = \text{const}$, $v_1 = 1$, $v_2 = 1$):

$$a_1 = a_1^0 - \frac{a_1^0}{a_2^0} a_2. \quad (135)$$

Из уравнения (135) следует, что значения парциальной адсорбции компонентов смеси в декартовой системе координат $\{a_1 - a_2\}$ в произвольной точке лежат на прямой, соединяющей точки на осях координат $a_1^0(p_1^0)$ и $a_2^0(p_2^0)$, при этом для всех точек прямой двумерное давление π постоянно.

Следует подчеркнуть, что в уравнении (135) некорректно принимать $a_1^0 = a_1^0(p_{\text{см}})$ и $a_2^0 = a_2^0(p_{\text{см}})$, так как из этого следует противоречие. Если $p_1^0 = p_2^0 = p_{\text{см}}$, то, с одной стороны, из уравнений (133), (134) вытекает: $x_1 = p_1/p_1^0 = p_1/p_{\text{см}}$ и $x_2 = p_2/p_2^0 = p_2/p_{\text{см}}$, а с другой — $y_1 = p_1/p_{\text{см}}$ и $y_2 = p_2/p_{\text{см}}$. При условии равенства молярных долей каждого компонента в адсорбтиве и адсорбате разделение газовой смеси невозможно.

Для выполнения расчета адсорбционного равновесия системы была введена новая функция Φ :

$$\Phi = \omega \pi / n_a - (\mu_a - \mu_a^0), \quad (136)$$

где μ_a^0 — химический потенциал «чистого» адсорбента.

Из уравнений (131)–(136) следует:

$$\Phi_1^0 = \Phi_2^0 \quad \text{или} \quad \int_0^{p_1^0} \frac{a_1^0(p_1^0)}{p_1^0} dp_1^0 = \int_0^{p_2^0} \frac{a_2^0(p_2^0)}{p_2^0} dp_2^0. \quad (137)$$

При известных функциях изотерм адсорбции «чистых» компонентов $a_1^0(p_1^0)$ и $a_2^0(p_2^0)$ уравнение (137) дает дополнительное соотношение между p_1^0 и p_2^0 , характерное для любых значений π . В этом случае становится возможным однозначное решение системы уравнений (132)–(134).

Решение поставленных выше задач значительно упрощается, если изотермы адсорбции имеют вид:

а) $a_1^0(p_1^0) = \Gamma_1 p_1^0$ и $a_2^0(p_2^0) = \Gamma_2 p_2^0$;

б) $a_1^0(p_1^0) = K_1 (p_1^0)^{m_1}$ и $a_2^0(p_2^0) = K_2 (p_2^0)^{m_2}$.

Значения функций Φ_1^0 и Φ_2^0 в этом случае, соответственно, равны:

а) $\Phi_1^0 = R_y T \Gamma_1 p_1^0$ и $\Phi_2^0 = R_y T \Gamma_2 p_2^0$, тогда $p_1^0 = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} p_2^0$;

б) $\Phi_1^0 = R_y T \frac{K_1}{m_1} (p_1^0)^{m_1}$ и $\Phi_2^0 = R_y T \frac{K_2}{m_2} (p_2^0)^{m_2}$, тогда

$$\frac{a_1^0(p_1^0)}{m_1} = \frac{a_2^0(p_2^0)}{m_2}.$$

Рассмотренный расчетный аппарат может быть полезен для ряда адсорбционных систем. В качестве примера рассмотрим решение задачи расчета адсорбционного равновесия системы «неон — гелий — активированный уголь АГ-2» при температуре $T = 63,3$ К.

Изотермы неона и гелия при $T = 63,3$ К равны [11]:

$a_{\text{Ne}}^0 \approx 0,79 (p_{\text{Ne}}^0)^{0,68}$; $T = 63,3$ К; $p \leq 743$ мм рт. ст.;

• $a_{\text{He}}^0 \approx 0,01 (p_{\text{He}}^0)^{0,93}$; $T = 63,3$ К; $p \leq 647$ мм рт. ст.

Решение задачи 7а.

Из уравнений (131)–(137) с учетом вида изотерм адсорбции неона и гелия после алгебраических преобразований имеем:

$$p_{\text{Ne}} = \frac{a_{\text{Ne}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} \left[\frac{1}{K_{\text{Ne}}} \left(a_{\text{Ne}} + \frac{m_{\text{Ne}}}{m_{\text{He}}} a_{\text{He}} \right) \right]^{(m^{-1})_{\text{Ne}}}; \quad (138)$$

$$p_{\text{He}} = \frac{a_{\text{He}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} \left[\frac{1}{K_{\text{He}}} \left(a_{\text{He}} + \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{Ne}}} a_{\text{Ne}} \right) \right]^{(m^{-1})_{\text{He}}}. \quad (139)$$

Решение задачи 7б.

В уравнениях (138), (139) введем новые переменные:
 $(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}}) = a_{\text{см}}$; $\frac{a_{\text{Ne}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} = x_{\text{Ne}}$, $\frac{a_{\text{He}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} = (1 - x_{\text{Ne}})$ и разделим уравнение (138) на (139):

$$\left[\frac{K_{\text{Ne}}}{K_{\text{He}}} \right] \left[\frac{p_{\text{Ne}}}{x_{\text{Ne}}} \right]^{m_{\text{Ne}}} \left[\frac{(1 - x_{\text{Ne}})}{p_{\text{He}}} \right]^{m_{\text{He}}} =$$

$$= \left[x_{\text{Ne}} + \frac{m_{\text{Ne}}}{m_{\text{He}}} (1 - x_{\text{Ne}}) \right] / \left[(1 - x_{\text{Ne}}) + \frac{m_{\text{Ne}}}{m_{\text{He}}} x_{\text{Ne}} \right]. \quad (140)$$

Из уравнения (140) несложно определить значение x_{Ne} . Далее значение адсорбции смеси $a_{\text{см}}$:

$$a_{\text{см}} \left[x_{\text{Ne}} + \frac{m_{\text{Ne}}}{m_{\text{He}}} (1 - x_{\text{Ne}}) \right] = K_{\text{Ne}} \left[\frac{p_{\text{Ne}}}{x_{\text{Ne}}} \right]^{m_{\text{Ne}}}. \quad (141)$$

Теория Майерса — Праусница может быть использована для расчета значений парциальных давлений при равновесной адсорбции бинарных газовых смесей пористыми адсорбентами в случае наличия поверхности раздела фаз «адсорбтив — адсорбат» и образования адсорбатом идеального раствора.

2. *Решение задач 7а и 7б по методу Маркгема — Бентона.* Для применения данного метода необходимы изотермы адсорбции неона и гелия в виде уравнения Лэнгмюра. Экспериментальные данные А.Е. Ровинского и В.Г. Фастовского были аппроксимированы функциями типа изотермы Лэнгмюра:

$$a_{\text{Ne}}^0 \approx \frac{A_{\text{Ne}} b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}^0}{1 + b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}^0} \quad \text{и} \quad a_{\text{He}}^0 \cong \frac{A_{\text{He}} b_{\text{He}} p_{\text{He}}^0}{1 + b_{\text{He}} p_{\text{He}}^0},$$

где $A_{\text{Ne}} = 21 \text{ нсм}^3/\text{г}$; $b_{\text{Ne}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}^{-1}$; $A_{\text{He}} = 34 \text{ нсм}^3/\text{г}$;
 $b_{\text{He}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}^{-1}$.

Решение задачи 7а имеет следующий вид:

$$p_{\text{Ne}} = \frac{1}{A_{\text{Ne}}} \left[\frac{a_{\text{Ne}}}{b_{\text{Ne}}} \right] \left(1 - \frac{a_{\text{Ne}}}{A_{\text{Ne}}} - \frac{a_{\text{He}}}{A_{\text{He}}} \right); \quad (142)$$

$$p_{\text{He}} = \frac{1}{A_{\text{He}}} \left[\frac{a_{\text{He}}}{b_{\text{He}}} \right] \left(1 - \frac{a_{\text{He}}}{A_{\text{He}}} - \frac{a_{\text{Ne}}}{A_{\text{Ne}}} \right). \quad (143)$$

Решение задачи 7б имеет вид

$$a_{\text{Ne}} = A_{\text{Ne}} \frac{b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}}{1 + b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}} + b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}}; \quad (144)$$

$$a_{\text{He}} = A_{\text{He}} \frac{b_{\text{He}} p_{\text{He}}}{1 + b_{\text{He}} p_{\text{He}} + b_{\text{He}} p_{\text{He}}}. \quad (145)$$

Данный метод расчета подробно изложен, например в [1–4].

3. Решение задачи 7а по методу Льюиса.

Расчет адсорбционного равновесия бинарной смеси газов с адсорбентом по методу Льюиса в СССР и России не получил широкого распространения, поэтому в настоящем учебном пособии рассмотрено решение только задачи 7а, поскольку она имеет более простое решение. В предложенном методе Льюис использовал величину относительной летучести α_{He} , которая для данной задачи имеет вид

$$\alpha = \frac{y_{\text{He}}}{y_{\text{Ne}}} \cdot \frac{a_{\text{Ne}}}{a_{\text{He}}}, \quad (146)$$

где α_{Ne} — относительная летучесть.

Для расчета равновесия адсорбата с адсорбтивом (бинарная газовая смесь) при изотермических условиях Льюис принял допущение постоянства коэффициента относительной летучести. Это фактически означает независимость этой величины от состава смеси в газовой фазе. Данное допущение, как правило, может быть оправдано лишь для узкого диапазона изменения состава газовой фазы.

Вторым допущением в методе Льюиса является утверждение справедливости полуэмпирического уравнения Льюиса — Джилленда, которое для данной задачи имеет вид

$$\frac{a_{\text{Ne}}}{a_{\text{Ne}}^0 (p_{\text{Ne}}^0 = p_{\text{см}})} + \frac{a_{\text{He}}}{a_{\text{He}}^0 (p_{\text{He}}^0 = p_{\text{см}})} = 1. \quad (147)$$

При заданных значениях парциальной адсорбции неона и гелия и их изотермах адсорбции соотношение (147) однозначно определяет давление смеси ($p_{\text{см}}$).

Объединив уравнения (146) и (147) и изотермы адсорбции «чистых» компонентов (в виде уравнений Фрейндлиха) с уравнением Брутона, Льюис получил уравнение, позволяющее определить относительную летучесть при условии постоянства давления смеси ($p_{\text{см}} = \text{const}$):

$$\frac{\theta(\alpha-1)}{\theta\alpha-1} \ln(\theta-\alpha) - \left[\frac{1}{\theta} - 1 \right] \cdot \ln p_{\text{см}} =$$

$$= \frac{1}{a_{\text{Ne}}^0(p_{\text{см}})} \left\{ \begin{matrix} a_{\text{He}}^0(p_{\text{см}}) \\ 0 \end{matrix} \ln(p_{\text{He}}^0 d(a_{\text{He}}^0)) - \begin{matrix} a_{\text{Ne}}^0(p_{\text{см}}) \\ 0 \end{matrix} \ln(p_{\text{Ne}}^0 d(a_{\text{Ne}}^0)) \right\}, \quad (148)$$

где $\theta = \frac{a_{\text{He}}^0(p_{\text{см}})}{a_{\text{Ne}}^0(p_{\text{см}})}$ или $\theta = \frac{K_{\text{He}}}{K_{\text{Ne}}} (p_{\text{см}})^{(m_{\text{He}}-m_{\text{Ne}})}$.

Учитывая $\ln x dx = x \ln x - x$ и $P_{\text{Ne}}^0 = \left[\frac{1}{K_{\text{Ne}}} a_{\text{Ne}} \right]^{1/m_{\text{Ne}}}$,

$p_{\text{Ne}}^0 = \left[\frac{1}{K_{\text{He}}} a_{\text{He}} \right]^{1/m_{\text{He}}}$, по уравнению (148) определяется относительная летучесть α_{Ne} и значение парциальной адсорбции компонентов.

В серии работ, опубликованных в 1950 г., Lewis W.K., Gilliland E.R., Chertow B. и Hoffman W.H. предложили рассмотренный метод.

В табл. 14 приведены рассчитанные по трем методам значения парциальных давлений неона и гелия при адсорбции их бинарной смеси на активированном угле марки АГ-2: $a_{\text{Ne}} = 1,5 \text{ нсм}^3/\text{г}$, $a_{\text{He}} = 0,6 \text{ нсм}^3/\text{г}$ и $a_{\text{Ne}} = 1,5 \text{ нсм}^3/\text{г}$, $a_{\text{He}} = 1,0 \text{ нсм}^3/\text{г}$.

Таблица 14

Результаты расчета равновесных парциальных давлений неона и гелия при адсорбции смеси неон — гелий на активированном угле АГ-2 при температуре $T = 63,3$ К

Используемый метод расчета	Исходные данные		Результаты расчета			
	Адсорбция, нсм ³ /г		Давление, мм рт. ст.			y _{Ne} , об. %
	a _{Ne}	a _{He}	p _{см}	p _{Ne}	p _{He}	
Майерса — Праусница	1,5	0,6	117,97	2,67	115,30	2,26
	1,5	1,0	191,25	2,75	188,50	1,44
Маркгема — Бентона	1,5	0,6	99,57	2,71	96,85	2,72
	1,5	1,0	166,91	3,31	163,60	1,98
Льюиса	1,5	0,6	90,14	2,65	87,49	2,94
	1,5	1,0	155,00	2,78	152,22	1,79

Задача 8. Рассчитать установку осушки метана непрерывного действия, работающую по технологии PSA (КБА).

Исходные данные:

- адсорбент — силикагель КСМГ, насыпная плотность — 750 кг/м³, размер гранул — 5,0 мм;
- расход метана на входе в установку 1000 нм³/ч;
- температура процесса $T = 303$ К;
- давление метана на входе в установку 1,0 атм; давление после компрессора 10 атм при температуре $T = 303$ К;
- давление регенерации 1,1 атм;
- относительная влажность метана на входе в установку 100 % (при давлении 1 атм и температуре $T = 303$ К);
- влагосодержание метана на выходе из установки соответствует температуре точки росы -40 °С;
- расход осушенного компремированного метана не менее 850 нм³/ч.

Технология PSA (КБА) изложена, например? в [2, 31, 32, 36]. Основополагающие принципы работы и расчета установок были изложены в учебном пособии МХТИ им. Д.С. Менделеева, которое было написано Ю.И. Шумяцким и А.И. Сидоровым еще в 1972 г. [36].

Схема установки PSA для осушки метана показана на рис. 31. Влажный газ (в данном случае — метан) при давлении 1 атм, через противопыльный фильтр Ф1 поступает в компрессор К, в котором сжимается до давления 10 атм. После компрессора сжатый

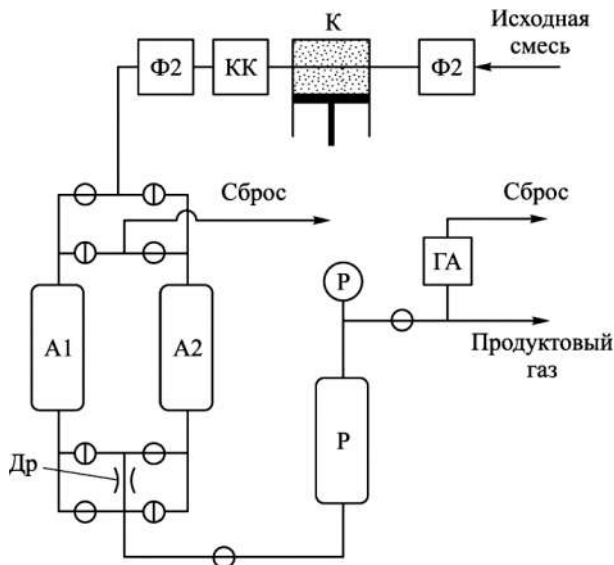


Рис. 31. Схема установки PSA для осушки метана

газ проходит через конденсатоотводчик КК и фильтр Ф2 и поступает в адсорбер А1, где происходит поглощение паров воды. Осушенный метан поступает в ресивер Р и далее потребителю. В адсорбере А2 происходит регенерация адсорбента, которая проводится частью осушенного газа при низком давлении (близком к атмосферному). Сухой газ из ресивера Р через дроссель Др поступает в адсорбер А2.

Количество сухого газа, отбираемого на регенерацию, определяют из условия равенства скоростей газа в аппаратах А1 и А2. Продолжительности режимов адсорбции паров воды и регенерации равны.

Количество осушенного метана, направляемого на регенерацию ($V_{обр}$, $\text{нм}^3/\text{ч}$), определяется по формуле

$$V_{обр} = K_{изб} V_{пр} \frac{P_{дес}}{P_{адс}}, \quad (149)$$

где $V_{пр}$ — объемный расход влажного метана на входе в установку (при нормальных условиях), $\text{нм}^3/\text{ч}$; $K_{изб}$ — коэффициент

избытка, равный отношению скоростей потока газа в процессах адсорбции и регенерации, обычно значение $K_{\text{изб}} = 1,05 \dots 1,2$; $p_{\text{адс}}, p_{\text{дес}}$ — давление адсорбции и регенерации (десорбции).

Расчет установок короткоциклового адсорбции осушки газов на силикагелях часто выполняют по эмпирическим соотношениям, которые были получены Ю.А. Серегиним и Ю.И. Шуляцким [36]:

$$\lg \left(\frac{d}{d_{\text{нач}}} \right) \approx -K_{\text{CH}_4} T_{\text{пр}} (\tau_{\text{пц}})^{-0,5} (d_{\text{ср}})^{-1,0}; \quad (150)$$

$$K_{\text{CH}_4} \approx K_{\text{возд}} \sqrt{\frac{D_{\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4}}{D_{\text{H}_2\text{O}-\text{возд}}}}. \quad (151)$$

Зависимость коэффициента $K_{\text{возд}}$ от температуры и давления приблизительно может быть выполнена по соотношению [36]:

$$K_{\text{возд}} \approx (0,343 K_{\text{изб}} - 0,147) (p_{\text{адс}})^{-0,5}. \quad (152)$$

Цикл работы каждого адсорбера состоит из двух режимов. Соотношение продолжительностей режимов работы каждого адсорбера:

$$\tau_{\text{адс}} = \tau_{\text{дес}} \quad \tau_{\text{пц}} = \text{const}. \quad (153)$$

В (150)–(153) приняты обозначения: $\tau_{\text{пц}}$ — время полуцикла, с; $\tau_{\text{адс}}, \tau_{\text{дес}}$ — продолжительность режимов адсорбции и регенерации, с; $d_{\text{ср}}$ — средний размер гранул адсорбента, м; $d, d_{\text{нач}}$ — влагосодержание осушаемого газа на выходе и входе в слой адсорбента, г/кг; $T_{\text{пр}}$ — время пребывания (время прохождения) слоя адсорбента при скорости движения w), с; $K_{\text{изб}}, K_{\text{возд}}, K_{\text{CH}_4}$ — коэффициенты; $D_{\text{H}_2\text{O}-\text{возд}}, D_{\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4}$ — коэффициенты молекулярной диффузии паров воды в воздухе и метане, см²/с; $p_{\text{адс}}$ — давление в процессе адсорбции, атм.

При заданных условиях задачи, выбранном адсорбенте типа силикагель и параметрах $\tau_{\text{пц}}$ и $K_{\text{изб}}$ по уравнениям (150)–(152) определяют значение $T_{\text{пр}}$ и далее геометрические размеры слоя адсорбента:

$$L_{\text{сл}} = 100 T_{\text{пр}} w, \quad (154)$$

$$D_{\text{сл}} \approx \frac{10^3}{30} \sqrt{\frac{1}{\pi} \frac{1}{w} V_{\text{пр}} \left[\frac{p_{\text{н.у}}}{p_{\text{адс}}} \frac{T}{T_{\text{н.у}}} \right]}; \quad (155)$$

$$M_{\text{адс}} \approx 10^{-5} \frac{\pi}{4} (D_{\text{адс}})^2 L_{\text{сл}} \rho_{\text{нас}}, \quad (156)$$

где w — истинная скорость метана в слое адсорбента, м/с; $L_{\text{сл}}$ — длина слоя адсорбента, см; $D_{\text{сл}}$ — диаметр слоя адсорбента, мм; $M_{\text{адс}}$ — масса адсорбента, кг;

Выбираем значение коэффициента избытка $K_{\text{изб}}$ исходя из условия необходимого значения расхода осушенного метана:

$$(K_{\text{изб}})_{\text{max}} = \frac{V_{\text{обр}}}{V_{\text{пр}}} \frac{p_{\text{адс}}}{p_{\text{дес}}}, \quad (V_{\text{пр}} - V_{\text{обр}}) \geq 850 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Принимаем значение $K_{\text{изб}}$ равное: $K_{\text{изб}} = 1,2$, при этом $V_{\text{обр}} = 132 \text{ нм}^3/\text{ч}$. В этом случае согласно (152) значение коэффициента $K_{\text{возд}}$ равно 0,08367.

Для определения значения коэффициента K_{CH_4} необходимо внести специфическую поправку по соотношению (151). В этом случае для вычисления коэффициентов диффузии можно воспользоваться (2); значения диффузионных объемов молекул воды и метана приведены в [45, 47]. Можно воспользоваться табличными значениями коэффициентов диффузии:

$D_{\text{H}_2\text{O} - \text{возд}} \approx 0,234 \text{ см}^2/\text{с}$ при температуре $T = 273 \text{ К}$ и давлении $p = 1,0 \text{ атм}$;

$D_{\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4} \approx 0,257 \text{ см}^2/\text{с}$ при температуре $T = 273 \text{ К}$ и давлении $p = 1,0 \text{ атм}$.

Значение коэффициента K_{CH_4} равно $0,08367 \sqrt{\frac{0,257}{0,234}} \approx 0,08769$.

При сжатии влажного газа с относительной влажностью ϕ около 100 % в изотермическом компрессоре происходит конденсация паров воды, так как давление насыщенного пара зависит только от температуры. В этом процессе происходит снижение абсолютного влагосодержания d . Допуская идеальность сжимаемой газовой смеси, имеем

$$d_0 = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{CH}_4}} p_{\text{H}_2\text{O}} \left[\frac{1}{(p_{\text{см}})_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}} \right]; \quad (157)$$

$$\Delta d = d_0 - d_{\text{нач}} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{CH}_4}} p_{\text{H}_2\text{O}} \left[\frac{1}{(p_{\text{см}})_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{(p_{\text{см}})_{\text{нач}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} \right]; \quad (158)$$

$$d_{\text{нач}} = d_0 - \Delta d. \quad (159)$$

Применив формулы (157)–(159), получим $d_0 \approx 56,20 \text{ г/кг}$ и $d_{\text{нач}} \approx 5,41 \text{ г/кг}$.

Далее определяем время пребывания $T_{\text{пр}}$. Значение линейной скорости газового потока в слое адсорбента выбираем $w = 0,21 \text{ м/с}$. Выбор данного значения скорости обусловлен характером массообмена в слое адсорбента [36]. Значение длительности полуцикла принимаем $\tau_{\text{пц}} = 480 \text{ с}$:

$$d(t = -40 \text{ }^\circ\text{C}) = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{CH}_4}} \left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{(p_{\text{см}})_{\text{нач}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \approx \frac{18}{16} \left[\frac{0,0966}{7600} \right] \cdot 10^3 \approx 0,01430 \text{ г/кг};$$

$$T_{\text{пр}} = \frac{(-1) \lg \left[\frac{0,01430}{5,41} \right]}{0,08769} \sqrt{480 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}} \approx 3,2 \text{ с.}$$

Длина слоя адсорбента определяется по (148):

$$L_{\text{сл}} \approx 100 \cdot 3,2 \cdot 0,21 \approx 67,2 \approx 70 \text{ см.}$$

Диаметр слоя адсорбента определяется по (149):

$$D_{\text{сл}} \approx \frac{10^3}{30} \sqrt{\frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{0,21} \cdot 1000 \cdot \left[\frac{1}{10} \cdot \frac{303}{273} \right]} \approx 432,46 \approx 430 \text{ мм.}$$

Объем слоя адсорбента

$$V_{\text{сл}} = \frac{\pi}{4} (D_{\text{сл}})^2 L_{\text{сл}} = \frac{\pi}{4} (4,3)^2 \cdot 7,0 = 101,6 \text{ дм}^3.$$

Масса слоя адсорбента $M_{\text{сл}} \approx 76,2 \text{ кг.}$

В слой адсорбента за время полуцикла $\tau_{\text{пц}}$ поступает паров воды:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \approx \frac{V_{\text{пр}}}{3600} \tau_{\text{пц}} \rho_{\text{CH}_4} d_{\text{нач}} \approx \frac{1000}{3600} \cdot 480 \cdot 0,67 \cdot 5,41 \approx 486 \text{ г.}$$

Удельная нагрузка слоя адсорбента парами воды за время полуцикла $\tau_{\text{пц}}$:

$$\phi = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{сл}}} \approx \frac{486}{76,2} \approx 6,4 \text{ г/кг}_{\text{сл}}.$$

Равномерное распределение потока газа по сечению слоя адсорбента достигается, как правило, при значении величин $(L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}}) \geq 2 - 4$. В рассматриваемой задаче это значение $(L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}}) \approx 1,63$. В данной ситуации допустимо разделить массу слоя адсорбента $M_{\text{адс}}$ на N частей. При этом диаметр слоя адсорбента при $N = 4$ равен:

$$D_{\text{сл}} = 2 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{1}{N\pi} \frac{0,1}{L_{\text{сл}}} \frac{M_{\text{сл}}}{\rho_{\text{нас}}}} \approx 2000 \sqrt{\frac{0,1 \cdot 76,2}{4\pi \cdot 70 \cdot 0,75}} \approx 220 \text{ мм.}$$

При этих значениях $D_{\text{сл}}$ и $L_{\text{сл}}$ параметр $\frac{L_{\text{сл}}}{D_{\text{сл}}} > 2$.

Задача 9. Рассчитать адсорбционный генератор кислорода по заданной производительности и чистоте получаемого кислорода.

Исходные данные:

- адсорбент — цеолит типа NaX, насыпная плотность — 750 кг/м³;

- температура процесса постоянна и равна 293 К; давление воздуха на входе в установку 1,0 атм; давление после компрессора 6,0 атм; давление регенерации 1,05 атм. Воздух рассматривать как бинарную смесь азота и кислорода. Объемный расход воздуха, обогащенного кислородом, до 10 ндм³/мин.

Для решения данной задачи в качестве генератора кислорода целесообразно использовать установку АВРУ–К напорного или вакуумно-напорного типа.

Основополагающие принципы расчета таких установок изложены в диссертации А.К. Акулова на тему «Моделирование разделения бинарных газовых смесей методом адсорбции с колеблющимся давлением».

Для решения задачи необходимо знать изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолите типа NaX при заданной температуре $T = 293 \text{ К}$. В качестве таких изотерм допустимо принять:

$$a_{\text{N}_2}^0 \approx 46,14 \cdot \frac{0,0741p}{1 + 0,0741p}; \quad (160)$$

$$a_{\text{O}_2}^0 \approx 70,54 \cdot \frac{0,0214p}{1 + 0,0214p}, \quad (161)$$

где $a_{\text{N}_2}^0$, $a_{\text{O}_2}^0$ — равновесная адсорбция чистого азота и кислорода, ндм³/(дм³)_{сл}; p — давление, атм.

Допуская адекватность соотношений Маркгэма — Бентона для рассматриваемой адсорбционной системы и отсутствие влияния кинетических факторов при обрывном фронте, вычисляется

удельная циклическая производительность адсорбента q_m по (105). Необходимый расход воздуха на входе в компрессор установки определяется по уравнению (106).

Необходимый объем слоя адсорбента для двухадсорберной установки

$$V_{\text{сл}} = Q_{\text{прод}} \frac{\tau_{\text{пц}}}{60q_m}, \quad (162)$$

где $Q_{\text{прод}}$ — расход продуктового газа, ндм³/мин; $\tau_{\text{пц}}$ — время полуцикла, с.

При производительности установки примерно 10 ндм³/мин длительность полуцикла $\tau_{\text{пц}}$ составляет 10...20 с. Выбор скорости воздуха в слое адсорбента определяется областью минимальной ширины адсорбционного фронта.

Результат расчета установки напорного типа для двух способов проведения режима регенерации адсорбента представлен в табл. 15 и 16.

Таблица 15

**Параметры расчета установки АВРК–К напорного типа
(в конце процесса регенерации адсорбент находится
в равновесии с воздухом)**

Параметр	Смесь	Азот	Кислород
Давление на входе, атм	6,00	4,74	1,26
Давление регенерации, атм	1,0500	0,8295	0,2205
Адсорбция, $a_{\text{адс}}$		11,730	1,550
Регенерация, $a_{\text{рег}}$		2,658	0,351
Производительность за цикл q_m , ндм ³ /(дм ³) _{сл}	1,24		
Объем слоя адсорбента, (дм ³) _{сл}	2,70		
Расход воздуха на входе в компрессор, м ³ /мин	0,1112		
Диаметр слоя, мм	120	75	
$L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}}$	2,00	816	

**Параметры расчета установки АВРК–К напорного типа
(в конце процесса регенерации адсорбент находится в равновесии
с обогащенным кислородом воздухом — продуктовым газом)**

Параметр	Смесь	Азот	Кислород
Давление на входе, атм	6,00	4,74	1,26
Давление регенерации, атм	1,0500	0,0840	0,9660
Адсорбция, $a_{\text{адс}}$		11,730	1,550
Регенерация, $a_{\text{рег}}$		0,2790	1,5952
Производительность за цикл, q_m , $\text{ндм}^3/(\text{дм}^3)_{\text{сл}}$	3,44		
Объем слоя адсорбента, $(\text{дм}^3)_{\text{сл}}$	1,33		
Расход воздуха на входе в компрессор, $\text{м}^3/\text{мин}$	0,0307		
Диаметр слоя, мм	96	60	
$L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}}$	1,93	7,87	

Контрольные вопросы

1. Как измерить изотерму адсорбции воды при температуре выше окружающей среды?
2. Что такое адсорбционный компрессор и какую степень сжатия он может достигнуть?
3. Что такое адсорбционная холодильная машина (АХМ)? Какой уровень температур можно достичь с помощью АХМ?

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. *Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И.* Криогенные системы. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 376 с.
2. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
3. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 т. / под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Логос — Высшая школа, 2002. 1760 с.
4. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика: пер. с англ. Ю.А. Данилова, В.В. Белого / под ред. Е.П. Агеева. М.: Мир, 2002. 464 с.
5. *Хванг С.-Т., Каммермайер К.* Мембранные процесса разделения: пер. с англ. / под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.

Дополнительная

6. Адсорбция в микропорах. М.: Изд-во АН СССР–ИФХ АН СССР–Наука, 1983. 216 с.
7. Адсорбция и пористость // Тр. IV Всесоюз. конф. по теоретич. вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. 360 с.
8. Активные угли. Каталог. М., 1993. 16 с.
9. *Алехина М.Б.* Промышленные адсорбенты. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 116 с.
10. *Архаров А.М.* и др. Исследование процесса разделения смеси Не–Не на мембране из кварцевого стекла // Химическое и нефтяное машиностроение, 1999, № 5, с. 24–26.
11. *Бакланова В.Г., Левченко В.Я.* Примеры расчетов процессов и аппаратов установок глубокого охлаждения: в 2 ч. Ч. 2. М.: МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1977. 80 с.
12. *Британ И.М., Лейтес И.Л.* Эксергетический анализ мембранного разделения газовых смесей // Химическая промышленность, 1987, с. 462–466.
13. *Бэрд Р., Стьюарт В., Лайфут Е.* Явления переноса: пер. с англ. / под ред. Н.М. Жаворонкова, В.А. Малюкова. М.: Химия, 1974. 688 с.

14. *Бэррер Р.* Диффузия газов в твердых телах: пер. с англ. / под ред. З.С. Суворовой. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 504 с.
15. *Вечер А.А., Жук П.П.* Химические сенсоры. Минск: Изд-во «Университетское», 1990. 54 с.
16. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Уравнение состояния реальных газов. М.; Киев: Гос. энергет. изд-во, 1948. 340 с.
17. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы: пер. с англ. / под ред. В.К. Семенченко. М.; Л.: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1950. 492 с.
18. *Головка Г.А.* Криогенное производство инертных газов. Л.: Химия, 1983. 416 с.
19. *Грошковский Я.* Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975. 624 с.
20. *Додж Б.Ф.* Химическая термодинамика: пер. с англ. / под ред. В.А. Киреева. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 786 с.
21. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Кармаганов Г.Г.* Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. 344 с.
22. *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники: пер. с англ. / под ред. М.М. Меншикова. М.: Мир, 1964. 716 с.
23. Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Изд-во АН СССР—АН Уз. ССР—ФАН, 1979. 324 с.
24. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962. 656 с.
25. Кинетика и динамика физической адсорбции // Тр. III Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. 288 с.
26. *Кольшикин Д.А., Михайлова К.К.* Активные угли. Л.: Химия, 1972. 56 с.
27. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 140 с.
28. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
29. *Лукин В.Д., Новосельский А.В.* Циклические адсорбционные процессы. Л.: Химия, 1989. 256 с.
30. *Мухин В.Н., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. М.: Metallurgy, 2000. 350 с.
31. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
32. *Никифоров Ю.В., Казакова А.А., Алехина М.Б.* Адсорбционные воздухоразделительные установки для получения газообразного и жидкого азота. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 63 с.
33. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
34. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 576 с.

35. *Протодьяконов И.О., Сипаров С.В.* Механика процесса адсорбции в системах газ — твердое тело. Л.: Наука, 1985. 300 с.

36. *Сидоров А.И., Шумяцкий Ю.И.* Адсорбционная осушка газов. М.: Изд-во МХТИ, 1972. 104 с.

37. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 т.: пер. с англ. / под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1989. 664 с.

38. *Харитонов В.П.* Адсорбция в кондиционировании на холодильниках для плодов и овощей. М.: Пищевая промышленность, 1978. 192 с.

39. *Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч.* Массопередача: пер. с англ. / под ред. В.А. Малюкова. М.: Химия, 1982. 696 с.

40. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 448 с.

Справочная

41. *Деньгуб В.М., Смирнов В.Г.* Единицы измерения. Словарь-справочник. М.: Изд-во стандартов, 1990. 220 с.

42. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

43. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике: пер. с англ. / под ред. И.Г. Арамановича. М.: Наука, 1974. 832 с.

44. *Метьюз Дж.Г., Финк Д.К.* Численные методы. Использование Матлаб. М.; СПб.; Киев: Изд-во «Вильямс», 2001. 714 с.

45. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика: в 2 т.: пер. с англ. / под ред. Н.М. Жаворонкова и П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1969. 640 с. (Т. 1); 502 с. (Т. 2).

46. *Пилс А.И., Сливина Н.А.* МATHCAD: математический практикум. М.: Изд-во «Финансы и статистика», 1969. 656 с.

47. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: пер. с англ. / под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.

48. Справочник по теплофизическим основам криогеники / под ред. М.П. Малкова. М.: Энергоатомиздат, 1985. 432 с.

Соотношение единиц физических величин с СИ

Линейные размеры $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$.

Время 1 мин = 60 с, 1 ч = 3600 с.

Температура.

Соотношение между температурными шкалами Цельсия и абсолютной шкалой Кельвина выражается линейной зависимостью: $t = T - 273,15$; $t [^{\circ}\text{C}]$, $T [\text{K}]$; $t = 0^{\circ}\text{C}$ (нормальная температура).

Давление:

- *миллиметр ртутного столба*, мм рт. ст.:

1 мм рт. ст. $\approx 133,3 \text{ Па}$;

760 мм рт. ст. $\approx 0,101325 \text{ МПа}$ (нормальное давление);

1 тор (Т, Тор, торр, Tr, Tor, torr) = 1 мм рт. ст. $\approx 133,3 \text{ Па}$;

- *атмосфера абсолютная*, ата, кгс/см²:

1 атм $\approx 760 \text{ мм рт. ст.}$ (физическая);

1 кгс/см² $\approx 735,559 \text{ мм рт. ст.}$ (техническая);

- *атмосфера избыточная*, ати.

Избыточное давление равно разности значений давления абсолютного и давления окружающей среды.

Поток газа (проницаемость):

1 (мтор·л) = 1 (тор·см³) / с $\approx 1,316 \cdot 10^{-3} (\text{атм} \cdot \text{см}^3) / \text{с} \approx$

$\approx 1,333 \cdot 10^2 (\text{Па} \cdot \text{см}^3) / \text{с} \approx 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}$;

1 атм·см³ / с = 60 атм·см³ / мин.

Удельный поток газа: поток газа через единицу поверхности:

1 атм·см³ / (с·см²) = $1 \cdot 10^4 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{дм}^2)$;

1 атм·см³ / (мин·см²) $\approx 1,667 \cdot 10^2 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{дм}^2)$.

Теплота (энергия, работа):

- *калория* (кал):

1 кал $\approx 4,1868 \text{ Дж}$; 1 Дж $\approx 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$;

- *киловатт-час*, (кВт·ч):

1 кВт·ч = $3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$.

Объемный расход:

$$1 \text{ м}^3/\text{ч} \approx 2,778 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Коэффициент проницаемости мембраны:

$$1 \frac{\text{нсм}^3}{\text{с}} \cdot \frac{\text{мм}}{\text{см}^2} \cdot \frac{1}{\text{атм}} \approx 1,0135 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \cdot \frac{1}{\text{МПа}};$$

$$1 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \cdot \frac{\text{мм}}{\text{см}^2} \cdot \frac{1}{\text{ата}} \approx 1,0135 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \cdot \frac{1}{\text{МПа}}.$$

Коэффициент диффузии:

$$1 \text{ см}^3/\text{см} \cdot \text{мин} = 1 \text{ см}^2/\text{мин} = \frac{1}{60} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Коэффициент массоотдачи (внешней массопередачи):

$$1 \frac{\text{м}^3}{\text{м}_{\text{адч}}^2 \cdot \text{ч}} = 1000 \frac{\text{дм}^3}{\text{м}_{\text{адч}}^2 \cdot \text{ч}} \approx 16,667 \frac{\text{дм}^3}{\text{м}_{\text{адч}}^2 \cdot \text{мин}}.$$

Объем адсорбента (адсорбции):

$$1 \text{ нсм}^3/\text{г} = \frac{1}{22,4} \text{ ммоль}/\text{г}, \text{ где } 1 \text{ нсм}^3 \text{ — объем газа, приведен-}$$

ный к нормальным давлению и температуре.

Универсальная газовая постоянная:

$$R = 8314 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}) \approx 1985,8 \text{ кал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}) \approx$$

$$\approx 0,082055 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

Оглавление

Предисловие	3
1. Расчет диффузионных и мембранных аппаратов разделения газовых смесей	6
1.1. Общие положения диффузионного разделения газовых смесей ..	6
1.2. Примеры расчета диффузионных и мембранных аппаратов.....	16
Контрольные вопросы	46
2. Расчет адсорбционных аппаратов и установок разделения газовых смесей	47
2.1. Общие положения разделения и очистки газов методом адсорбции	47
2.2. Примеры расчета процессов адсорбции	65
Контрольные вопросы	102
Литература	103
Приложение	106

Учебное издание

Никифоров Юрий Валентинович
Казакова Анастасия Александровна
Алехина Марина Борисовна

**Процессы диффузии и адсорбции
в инженерных задачах**

Примеры расчета

Редактор *Л.В. Честная*
Корректор *Н.В. Савельева*
Художник *Э.Ш. Мурадова*
Компьютерная графика *О.В. Левашовой*
Компьютерная верстка *Е.В. Жуковой*

Оригинал-макет подготовлен
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В оформлении использованы шрифты
Студии Артемия Лебедева.

Подписано в печать 10.04.2019. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 6,875. Тираж 100 экз.

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
e-mail: press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
baumanprint@gmail.com



Информационные технологии в образовательном процессе МГТУ им. Н.Э. Баумана

Соответствие современным тенденциям в высшем образовании:

- переход Университета на двухуровневую систему обучения
- введение блочно-модульной схемы учебного процесса и новых УМКД
- оперативный доступ к образовательным материалам через сеть Университета и Интернет

Учебники, учебные пособия и методические пособия, лабораторные практикумы, курсы лекций и другие материалы в электронной форме

В 2014 году Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана запустило в эксплуатацию web-портал (<http://ebooks.bmstu.ru>) для обеспечения оперативного доступа студентов к учебной литературе в электронной форме через сеть Университета и Интернет. На площадке web-портала в настоящее время размещены учебно-методические издания, вышедшие в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана за последние 10 лет.

Студентам:

- полнотекстовый поиск требуемых материалов как по базе данных контента, так и внутри самого документа
- рубрикаторы по факультетам/кафедрам МГТУ им. Н.Э. Баумана, областям знаний, кодам специальностей (ОКСО), ключевым словам, указателю авторов
- доступ к контенту изданий путем просмотра или загрузки на стационарный, мобильный или планшетный компьютер, смартфон, коммуникатор в различных форматах

Авторам:

- возможность оперативно вносить изменения и дополнения в текст учебных изданий
- использование в учебном процессе материалов web-портала вне зависимости от выхода их печатной версии
- публикация эксклюзивной малотиражной литературы и повышение индекса научного цитирования автора и рейтинга Университета